

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4094850号
(P4094850)

(45) 発行日 平成20年6月4日(2008.6.4)

(24) 登録日 平成20年3月14日(2008.3.14)

(51) Int.Cl.		F I
C 1 O M 133/16	(2006.01)	C 1 O M 133/16
C 1 O M 101/02	(2006.01)	C 1 O M 101/02
C 1 O M 129/10	(2006.01)	C 1 O M 129/10
C 1 O M 133/44	(2006.01)	C 1 O M 133/44
C 1 O M 135/36	(2006.01)	C 1 O M 135/36

請求項の数 15 (全 33 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-550301 (P2001-550301)	(73) 特許権者	501152802
(86) (22) 出願日	平成12年12月5日 (2000.12.5)		ユニロイヤル ケミカル カンパニー インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2003-519262 (P2003-519262A)		アメリカ合衆国 コネチカット、ミドルベリー、ベンソン ロード 199
(43) 公表日	平成15年6月17日 (2003.6.17)	(74) 代理人	100066692
(86) 国際出願番号	PCT/US2000/032951		弁理士 浅村 皓
(87) 国際公開番号	W02001/049761	(74) 代理人	100072040
(87) 国際公開日	平成13年7月12日 (2001.7.12)		弁理士 浅村 肇
審査請求日	平成14年7月3日 (2002.7.3)	(74) 代理人	100117569
(31) 優先権主張番号	60/173,715		弁理士 亀岡 幹生
(32) 優先日	平成11年12月30日 (1999.12.30)	(74) 代理人	100107504
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 安藤 克則
前置審査			

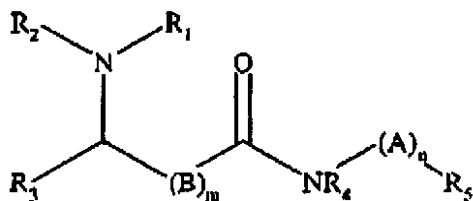
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 n - (4-アニリノフェニル) アミド類の酸化防止剤アミンを含む組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

N - 芳香族置換酸アミド化合物を含み、潤滑油に酸化防止性、粘度指数の改良及び分散性を供する添加剤として使用される、物質の組成物であって、該 N - 芳香族置換酸アミド化合物が次式の化合物から成るグループから選ばれる、上記組成物：



ここで、

A 及び B は、独立に選ばれたアルキレン基であり；

R₁ は、水素、アルキル、エーテル基含有アルキル又はエステル基含有基から成るグループから選ばれ；

R₂ は、もし R₁ が水素なら水素であり；

R₂ は、もし R₁ がアルキル、エーテル基含有アルキル又はエステル基含有基ならばアルキル一級アミンであり；

R_3 及び R_4 は、水素及びアルキルから成るグループから独立に選ばれ；
 R_5 は、フェニルアミノフェニル基であり；そして
 m 、 n 及び p は、0又は1に等しい独立に選ばれた整数である。

【請求項2】

n が0である、請求項1記載の組成物。

【請求項3】

n が1であり、 A がプロピレンである、請求項1記載の組成物。

【請求項4】

R_1 及び R_2 が共に水素である、請求項1記載の組成物。

【請求項5】

R_1 が水素でなく、 R_2 がアルキル一級アミンである、請求項1記載の組成物。

【請求項6】

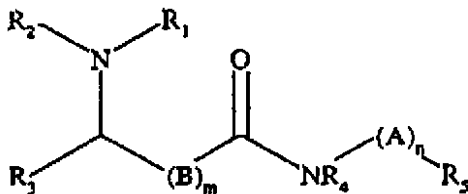
m が1であり、 B がメチレンである、請求項1記載の組成物。

【請求項7】

N - 芳香族置換酸アミド化合物が3 - アミノ - N - (4 - アニリノフェニル)ブタンアミド、3 - アミノ - N - (4 - アニリノフェニル) - N - イソプロピルブタンアミド、又はN - (4 - アニリノフェニル) - 3 - { (3 - アミノプロピル) - (ココアルキル)アミノ }ブタンアミドである、請求項1記載の組成物。

【請求項8】

実質的に直鎖状の重合体、共重合体又はターポリマーに結合したカルボン酸材料であって、更にN - 芳香族置換酸アミド部分と反応させたカルボン酸材料を含み、潤滑油に酸化防止性、粘度指数の改良及び分散性を供する添加剤として使用される、反応生成物であって、該N - 芳香族置換酸アミド部分は次式の化合物から成るグループから選ばれる、上記反応生成物：



ここで、

A 及び B は、独立に選ばれたアルキレン基であり；

R_1 は、水素、アルキル、エーテル基含有アルキル又はエステル基含有基から成るグループから選ばれ；

R_2 は、もし R_1 が水素なら水素であり；

R_2 は、もし R_1 がアルキル、エーテル基含有アルキル又はエステル基含有基ならばアルキル一級アミンであり；

R_3 及び R_4 は、水素及びアルキルから成るグループから独立に選ばれ；

R_5 は、フェニルアミノフェニル基であり；そして

m 、 n 及び p は、0又は1に等しい独立に選ばれた整数である。

【請求項9】

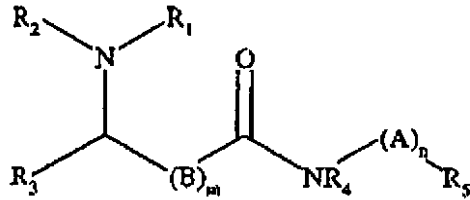
主要部分の潤滑油と、潤滑油に酸化防止性、粘度指数の改良及び分散性を供するために使用される少量部分の添加剤とを含む潤滑油組成物であって、該添加剤はN - 芳香族置換酸アミド化合物、又は、実質的に直鎖状の重合体、共重合体又はターポリマーに結合したカルボン酸材料であって、更にN - 芳香族置換酸アミド部分と反応させたカルボン酸材料を含む反応生成物であって、該N - 芳香族置換酸アミド部分は次式の化合物から成るグループから選ばれる、上記潤滑油組成物：

10

20

30

40



ここで、

A 及び B は、独立に選ばれたアルキレン基であり；

R₁ は、水素、アルキル、エーテル基含有アルキル又はエステル基含有基から成るグループから選ばれ；

R₂ は、もし R₁ が水素なら水素であり；

R₂ は、もし R₁ がアルキル、エーテル基含有アルキル又はエステル基含有基ならばアルキル一級アミンであり；

R₃ 及び R₄ は、水素及びアルキルから成るグループから独立に選ばれ；

R₅ は、フェニルアミノフェニル基であり；そして

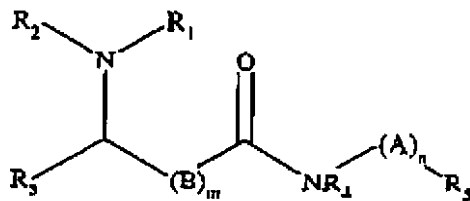
m、n 及び p は、0 又は 1 に等しい独立に選ばれた整数である。

【請求項 10】

更にジアルキルジチオリン酸亜鉛を含む、請求項 9 記載の潤滑油組成物。

【請求項 11】

(i) 実質的に直鎖状の重合体、共重合体又はターポリマーに結合したカルボン酸材料であって、更に、N - 芳香族置換酸アミド部分と反応させたカルボン酸材料を含む反応生成物であって、該 N - 芳香族置換酸アミド部分は次式の化合物：



ここで、

A 及び B は、独立に選ばれたアルキレン基であり；

R₁ は、水素、アルキル、エーテル基含有アルキル又はエステル基含有基から成るグループから選ばれ；

R₂ は、もし R₁ が水素なら水素であり；

R₂ は、もし R₁ がアルキル、エーテル基含有アルキル又はエステル基含有基ならばアルキル一級アミンであり；

R₃ 及び R₄ は、水素及びアルキルから成るグループから独立に選ばれ；

R₅ は、フェニルアミノフェニル基であり；そして

m、n 及び p は、0 又は 1 に等しい独立に選ばれた整数である；

から成るグループから選ばれる、上記反応生成物；及び

(i i) 油の溶媒；

を含む、溶液を含み、潤滑油に酸化防止性、粘度指数の改良及び分散性を供する添加剤として使用される、物質の組成物。

【請求項 12】

油の溶媒が鉱油である、請求項 11 記載の組成物。

【請求項 13】

更に共溶媒を含む、請求項 1 1 記載の組成物。

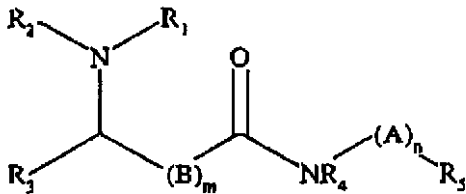
【請求項 1 4】

共溶媒が、アルキルフェノール、ジアルキルフェノール又はジアルキルフェノール混合物であり、ここで、各アルキル基は、6 個から 22 個の炭素原子のアルキルから成るグループから選ばれる、請求項 1 3 記載の組成物。

【請求項 1 5】

A) 実質的に直鎖状の重合体、共重合体又はターポリマーに結合したカルボン酸材料であって、更に N - 芳香族置換酸アミド部分と反応させたカルボン酸材料を含む反応生成物であって、該 N - 芳香族置換酸アミド部分は次式の化合物から成るグループから選ばれる、上記反応生成物：

10



(ここで、

A 及び B は、独立に選ばれたアルキレン基であり；

20

R₁ は、水素、アルキル、エーテル基含有アルキル又はエステル基含有基から成るグループから選ばれ；

R₂ は、もし R₁ が水素なら水素であり；

R₂ は、もし R₁ がアルキル、エーテル基含有アルキル又はエステル基含有基ならばアルキル一級アミンであり；

R₃ 及び R₄ は、水素及びアルキルから成るグループから独立に選ばれ；

R₅ は、フェニルアミノフェニル基であり；そして

m、n 及び p は、0 又は 1 に等しい独立に選ばれた整数である。) ；

B) 油の溶媒；及び

C) アルキルフェノール、ジアルキルフェノール又はジアルキルフェノール混合物を含む共溶媒、ここで、アルキル基は 6 個から 22 個の炭素原子のアルキルから成るグループから選ばれる；

30

を含む、溶液を含み、潤滑油に酸化防止性、粘度指数の改良及び分散性を供する添加剤として使用される、物質の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の属する技術分野)

本発明は、N - 芳香族置換された酸アミド化合物である酸化防止剤を使用することにより、ゴム、プラスチック、潤滑油、石油燃料、ワックス及び有機液体のような有機材料を酸化から保護することに関するものである。

40

【0002】

好ましい態様において、本発明は、潤滑剤、特に潤滑油を対象とするものである。より具体的には、本発明は、酸化防止及び粘度指数の改良性を有し、好ましくはエチレン - プロピレンジエン改質ターポリマー (EPDM (ethylene-propylene diene modified terpolymer)) 又はエチレン - プロピレン共重合体と N - 芳香族置換酸アミド化合物とから誘導される分散添加剤の部類に関するものである。

【0003】

(背景技術)

ゴム、プラスチック、潤滑油、石油燃料、ワックス及び有機液体のような有機材料は、酸化から保護する必要があることはよく知られている。

50

【0004】

最近、これらの有機材料の多くは、より高い運転温度と機械的せん断に曝されている。これらの厳しい運転条件下で有機材料を早期酸化と劣化から保護できる新しい安定剤が求められている。

【0005】

更に、潤滑油の開発において、スラッジと煤の分散性並びに高温でのデポジット制御性 (deposit control) を有する潤滑油を供するための添加剤を供するために、多くの試みがなされている。加えて、高温及び低温での粘度要求を満たすオイルの配合が重要になっており、そして殆どの場合、この目標を達成するために粘度指数向上剤が採用されている。先行技術における多機能性添加剤の殆どがこれらの特徴の1つ又は2つを供する。

10

【0006】

内燃機関が、低温での停止発進運転サービスを含む広い温度範囲並びに連続高速運転によって生じる高温条件で運転されることはよく知られている。特に低温、湿潤天候条件下で停止発進運転を行なうことにより、ガソリン又はディーゼルエンジンのクランクケース内及びオイル通路中にスラッジが形成される。このスラッジにより、クランクケース・エンジン・オイルがエンジンを効果的に潤滑する能力が著しく制約される。更に、このスラッジはエントラップトウォーター (entrapped water) を伴ってエンジン内の錆び形成の原因となり易い。より長いオイルドレイン間隔 (oil drain interval) を特定するのが典型的であるエンジンメーカーが推奨する潤滑サービスによって、これらの問題は更に悪化され得る。

20

【0007】

スラッジ形成からエンジンを保護する添加剤には一般的に窒素が含まれる。これらの添加剤は、クランクケース潤滑油組成物の配合において、分散剤及び(又は)清浄剤としても知られている。多くの公知の分散剤/清浄剤化合物の調製は、アルケニル琥珀酸又は無水物をアミン又はポリアミンと反応させて、中間体としてアルケニルスクシンイミド又はアルケニルコハク酸又は無水物を生産することに基づいている。これらの生成物がもしアミン又はポリアミンと完全に反応しなければエンジン内の錆びの原因となるために、この方法は有利である。

【0008】

アミン又はポリアミンの一部が直接アルケニル部分 (moiety) に結合した反応生成物を得るために、酸無水物との反応の前又は後に、但し、アミン又はポリアミンの反応の前にアルケニル基を塩素化することは通常行われる方法である。これらの多くのプロセスを推進するのは、改良された分散性を供するために比較的高レベルの窒素を有する反応生成物を得るためである。しかしながら、塩素はそのようなプロセスの環境的に望ましくない副生成物であり、従って、塩素を使用することなく比較的高レベルの窒素を達成することが有利である。

30

【0009】

潤滑油組成物において有用な性質を供するためにグラフト (graft) されそして誘導された、エチレン-プロピレン共重合体及びエチレン-アルファオレフィン-非共役ジエンターポリマーは周知である。

40

【0010】

4,4'-ビス(, -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン (NAUGARD 445、Uniroyal Chemical社製) のようなアラルキル置換ジアリールアミン、及び、種々のポリマー材料に対する酸化防止剤としてのそれらの使用は、米国特許第3,452,056号明細書及び同第3,505,225号明細書により公知である。

【0011】

更に、芳香族アミンも、有機材料の安定剤として、特にプラスチック、ゴム及び油において使用されてきた。例えば、米国特許第3,505,225号明細書には、-メチルスチリル置換ジフェニルアミン系の芳香族アミン酸化防止剤が記載されている。

【0012】

50

米国特許第 3, 522, 180 号明細書には、潤滑油に対する粘度指数向上剤として効果的なエチレン - プロピレン共重合体基材の調製方法が開示されている。

【0013】

米国特許第 4, 026, 809 号明細書には、潤滑油に対する粘度指数向上剤として、メタクリル酸エステルとエチレン - プロピレン - アルキリデンノルボルネンターポリマーのグラフト共重合体が開示されている。

【0014】

米国特許第 4, 089, 794 号明細書には、エチレン及び 1 つ又はそれより多くの C_3 から C_{28} のアルファオレフィンに対しエチレン性不飽和カルボン酸材料で溶液グラフト (solution-graft) を行い、次いで、酸のカルボキシル基との反応性を有する、ポリアミン、ポリオール又はヒドロキシアミンのような多官能性材料と反応して得られるエチレン共重合体が開示されている。

【0015】

米国特許第 4, 096, 319 号明細書には、高温での使用に対して粘度指数 (VI) 向上剤として有用であるといわれる酸化防止官能性を含有するポリマーが開示されている。この酸化防止性の部分は、ポリマーの広範な酸化分解を防止し、そして特に、ディーゼルエンジン中で使用される潤滑油と共用した場合それらのポリマーの有用性が発揮されるといわれる。カルボン酸含有ポリマーを N - メチルヒドロキシアミド含有酸化防止剤でエステル化することによって、この酸化防止剤含有 VI 向上剤ポリマーを調製する方法も開示されている。

【0016】

米国特許第 4, 137, 185 号明細書及び同第 4, 144, 181 号明細書には、約 2 から 98 重量パーセントのエチレンと、1 つ又はそれより多くの、プロピレン等の C_3 から C_{28} のアルファオレフィンから得られる油性エチレン共重合体が開示されている。これらの化合物は、好ましくは、不活性雰囲気及び昇温下、高温分解性フリーラジカル開始剤存在下でエチレン性不飽和ジカルボン酸材料を用いて溶液グラフトされる。その後、このグラフト共重合体を、少なくとも 2 つの、ジエチレントリアミンなどのアルキレンポリアミンのような一級アミン基を有するポリアミンと反応させて、カルボキシルグラフト化ポリマー状イミド、通常マレイミド、誘導体を形成させる。これらの誘導体を C_1 から C_{30} のヒドロカルビル置換酸の無水物、好ましくは酢酸無水物と反応させて、長期間に亘って最小の粘度変化を示す、ポリアミンの油性で安定なアミド誘導体を生成させる。共重合体の有用な数平均分子量 (M_n) は約 700 から 500, 000 の範囲内である。分子量が 10, 000 から 500, 000 の範囲内の場合は、これらの共重合体は、多機能性粘度指数向上剤としても有用となる。

【0017】

米国特許第 4, 146, 489 号明細書には、グラフト共重合体が開示されているが、この場合、骨格となる重合体はゴム状で油性のエチレン - プロピレン共重合体又はエチレン - プロピレンジエン改質ターポリマーであり、そしてグラフト単量体は、炭化水素燃料に分散性を付与し、そして、内燃機関用の潤滑油に改良された粘度指数及び分散性を兼ね備えさせる C - ビニルピリジン又は N - ビニルピロリドンである。これらのグラフト共重合体は、開始温度より低い温度にて、骨格ポリマー、グラフトされる単量体及びフリーラジカル開始剤を良く混合し、次いで開始温度又はそれより高い温度まで昇温して調製され、副生成物を殆ど又は全く含まない生成物が供される。

【0018】

米国特許第 4, 234, 435 号明細書には、ポリアルケンと、約 1300 から 5000 の分子量及びポリアルケン当量当たり少なくとも 1.3 個のカルボキシル基を有するカルボキシル系反応物とから誘導される、カルボン酸アシル化剤が開示されている。

【0019】

米国特許第 4, 320, 019 号明細書には、エチレンと C_3 から C_8 のアルファモノオレフィンのインターポリマー (interpolymer) と、オレフィン性カルボン酸アシル化剤を反

10

20

30

40

50

応させ、アシル化反応中間体を形成させ、次いでそれをアミンと反応させることによって調製される多目的な潤滑添加剤が開示されている。

【0020】

米国特許第4,340,689号明細書には、機能性有機基をエチレン共重合体又はエチレン-プロピレン-ジエンターポリマー上にグラフトさせるプロセスが開示されている。

【0021】

米国特許第4,357,250号明細書には、「エン」反応(“ene” reaction)を介した、共重合体とオレフィン性カルボン酸の反応に次いで、モノアミン-ポリアミン混合物との反応の生成物が開示されている。

【0022】

米国特許第4,382,007号明細書には、ポリアミン誘導分散剤と酸化されたエチレン-プロピレン重合体又はエチレン-プロピレン-ジエンターポリマーの反応によって調製された分散剤-粘度指数向上剤が開示されている。

【0023】

米国特許第4,668,834号明細書には、少なくとも約75の粘度指数とビニリデン型不飽和結合を有する、エチレン、アルファオレフィン及び任意に非共役ポリエンを含む低分子量の共重合体が開示されている。これらの共重合体は、エポキシをグラフトさせた電気カプセル化組成物(electrical encapsulation composition)における中間体として予想もしなかった利点を有するといわれる。

【0024】

米国特許第4,797,511号明細書及び同第4,837,259号明細書には、ポリプロピレン及びポリエチレン用の安定剤としての、ヒンダード(hindered)フェノール及びアミン酸化防止剤の相乗作用を有するブレンドが記載されている。

【0025】

米国特許第4,863,623号明細書には、多くのグレードの潤滑油組成物において粘度指数の改良、分散性及び酸化防止性を供する、グラフト化され及び誘導された多機能性の共重合体が開示されている。この添加剤組成物は、エチレンと少なくとも1つのC₃からC₁₀のアルファ-モノオレフィン、及び、任意に非共役ジエン及びトリエンから選ばれたポリエン、ここで、エチレンは約15から80モルパーセント、C₃からC₁₀のアルファ-モノオレフィン約20から85モルパーセント、そしてポリエンは平均分子量が約5,000から500,000の範囲にあり約0から15モルパーセント含まれる；から調製され、それを少なくとも1つのオレフィン性カルボン酸アシル化剤と反応させて、カルボン酸アシル化基をその構造内に有することによって特徴付けられる1つ又はそれより多くのアシル化反応中間体を得、そして、この反応中間体をアミノ-芳香族ポリアミン化合物と反応させることによって得られる、グラフトされたアミン誘導共重合体(graft and amine-derivatized copolymer)を含む。このアミノ-芳香族ポリアミン化合物は、グラフトされたアミン誘導共重合体を形成するための、N-アリアルフェニレンジアミン、アミノチアゾール、アミノカルバゾール、アミノインドール、アミノピロール、アミノインダゾリノン、アミノメルカプトトリアゾール及びアミノペリミジンから成るグループから選ばれるものの1つである。この添加剤を含有する潤滑油組成物も開示されている。

【0026】

米国特許第4,904,403号明細書には、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールと、5個から400個の炭素原子を有する1又は2モルのポリオレフィンから得られる化合物が開示されている。2-メルカプト-1,3,4-チアジアゾールの5位を、アルキルチオ、2-ヒドロキシアルキルチオ、アミノ又はヒドロキシ基で置換することができる。これらの化合物は、潤滑組成物中に取り込むと、有効な分散剤、耐摩耗剤及び酸化防止剤になるといわれる。

【0027】

米国特許第4,990,274号明細書には、

(1) グラフト及び誘導された重合体及び潤滑粘度の鉱油の混合物、ここで該混合物は、

10

20

30

40

50

約5から35重量パーセントの該重合体及び残量の該鉱油を含み、約2000センチストークスより高い100での動粘度(Kinematic Viscosity)として測定される体積粘性率(bulk viscosity)を有する；及び

(2) 該混合物の体積粘性率を実質的に低下させるのに有効な限定された構造の少量の共溶媒；

を含む、オイル添加剤組成物が開示されている。

【0028】

米国特許第5,021,177号明細書には、EPR又はEPT重合体にメタクリル酸イソシアナートエチルをグラフト重合させた後、N-フェニル-p-フェニレンジアミンと反応させたものを含む、潤滑油用の分散性粘度指数向上剤が開示されている。

10

【0029】

米国特許第5,047,530号明細書には、不飽和高重合体(high polymer)用のオゾン劣化防止剤として有用なトリス(N-アルキル-p-フェニレンジアミノ)-1,3,5-トリアジン化合物が開示されている。これらの化合物は、N-アルキルフェニレンジアミンとシアヌル酸ハライドとの反応によって調製できる。

【0030】

米国特許第5,075,383号明細書には、エチレンと少なくとも1つのC₃からC₁₀のアルファ-モノオレフィン、及び、任意に非共役ジエン及びトリエンから選ばれたポリエチレン、ここで、エチレンを約15から80モルパーセント、C₃からC₁₀のアルファ-モノオレフィンを約20から85モルパーセント、そしてポリエチレンを約0から15モルパーセント含む；から調製されたグラフト及びアミン誘導された共重合体を含む添加剤組成物が開示されている。この共重合体は約5,500から約50,000の範囲の平均分子量を有し、その上に、共重合体1分子当たり、少なくとも1.8分子のカルボン酸アシル化基がグラフトされている。このグラフト共重合体を、N-アリールフェニレンジアミン、アミノカルバゾール及びアミノペリミジンから成るグループから選ばれるアミノ-芳香族ポリアミン化合物と反応させて、グラフト及びアミン誘導された共重合体を形成させる。この添加剤を含有する潤滑油組成物も開示されている。

20

【0031】

米国特許第5,094,766号明細書には、EPR又はEPT重合体にビニルアズラクトンをグラフト重合させた後、N-フェニル-p-フェニレンジアミンと反応させたもの

30

【0032】

を含有する、潤滑油用の分散性で酸化防止性の粘度指数向上剤が開示されている。

米国特許第5,120,844号明細書には、少なくとも1つの(N-アルキル-p-フェニレンジアミノ)基をトリアジン環上に有する、トリス-置換1,3,5-トリアジン化合物が開示されている。その好ましい組成物は、アルキル-p-フェニレンジアミノ基でトリ置換されたものである。その好ましい化合物は、N-アルキルフェニレンジアミンをシアヌル酸ハライドと反応させることによって調製できる。

【0033】

米国特許第5,162,086号明細書には、エチレンと少なくとも1つのC₃からC₁₀のアルファ-モノオレフィン、及び、任意に非共役ジエン及びトリエンから選ばれたポリエチレン、ここで、エチレンは約15から80モルパーセント、C₃からC₁₀のアルファ-モノオレフィンは約20から85モルパーセント、そしてポリエチレンは約0から15モルパーセント含まれる；から調製された、グラフト及びアミン誘導された共重合体を含む添加剤組成物が開示されている。この共重合体は、約5,500から約50,000の範囲の数平均分子量を有し、その上に、共重合体1分子当たり、少なくとも1.8分子のカルボン酸アシル化基がグラフトされている。このグラフト化共重合体を、アミン置換フェノチアジンと反応させて、グラフト及びアミン誘導共重合体を形成する。この添加剤を含有する潤滑油組成物も開示されている。

40

【0034】

米国特許第5,188,745号明細書には、エチレンと少なくとも1つのC₃からC₁₀

50

のアルファ - モノオレフィン、及び、任意に、非共役ジエン及びトリエンから選ばれたポリエン、ここで、エチレンは約 15 から 80 モルパーセント、 C_3 から C_{10} のアルファ - モノオレフィン は約 20 から 85 モルパーセント、そしてポリエンは約 0 から 15 モルパーセント含まれる；から調製された、グラフト及びアミン誘導共重合体を含む添加剤組成物が開示されている。この共重合体は、約 5,500 から約 50,000 の範囲の平均分子量を有し、その構造内にカルボン酸アシル化基を有することによって特徴付けられる、1つまたはそれより多くのアシル化反応中間体を形成するため、少なくとも1つのオレフィン性カルボン酸アシル化剤と反応させる。次に、この反応中間体を、N - (2 - アミノアルキル) イミダゾリドンと反応させて、グラフト誘導された共重合体を形成する。この添加剤を含有する潤滑油組成物も開示されている。

10

【0035】

米国特許第 5,200,102 号明細書には、エチレンと少なくとも1つの C_3 から C_{10} のアルファ - モノオレフィン、及び、任意に、非共役ジエン及びトリエンから選ばれたポリエン、ここで、エチレンは約 15 から 80 モルパーセント、 C_3 から C_{10} のアルファ - モノオレフィン は約 20 から 85 モルパーセント、そしてポリエンは約 5,000 から約 500,000 の範囲の平均分子量を有し、約 0 から 15 モルパーセント含まれる；から調製され、そして、その構造内にカルボン酸アシル化基を有することによって特徴付けられる、1つ又はそれより多くのアシル化反応中間体を形成するため、少なくとも1つのオレフィン性カルボン酸アシル化剤と反応させる、グラフト及び誘導された共重合体 (graft and derivatized copolymer) を含む添加剤組成物が開示されている。この反応中間体を、アミノアルキルチオチアジアゾールと反応させて、グラフト誘導共重合体を形成する。このグラフト誘導共重合体を含有する潤滑油組成物も開示されている。

20

【0036】

米国特許第 5,474,694 号明細書には、エチレンと少なくとも1つの C_3 から C_{10} のアルファ - モノオレフィン、及び、任意に、非共役ジエン及びトリエンから選ばれたポリエン、ここで、エチレンは約 15 から 80 モルパーセント、 C_3 から C_{10} のアルファ - モノオレフィン は約 20 から 85 モルパーセント、そしてポリエンは約 0 から 15 モルパーセント含まれる；から調製された、グラフト及びアミン誘導共重合体を含む添加剤組成物が開示されている。この共重合体は、約 5,500 から約 50,000 の範囲の数平均分子量を有し、その上に、共重合体 1 分子当たり 1.8 分子のカルボン酸アシル化基がグラフトされている。このグラフト共重合体を、2 - アニリノアルコール、(2 - ヒドロキシアルキル) ピリジン、4 - (2 - ヒドロキシアルキル) モルホリン、1 - (2 - ヒドロキシアルキル) ピペラジン及び 1 - (2 - ヒドロキシアルキル) - 2 - ピロリジンから成るグループから選ばれたアミノアルコール化合物と反応させる。

30

【0037】

米国特許第 5,556,923 号明細書には、付加誘導された EPM 又は EPDM オイル溶液を生産するための連続プロセスであって、その溶液中でグラフトされたエチレン重合体に酸化防止性ジアミンが付加され、保持時間中に (during holding) 付加物を形成させる、上記プロセスが開示されている。

【0038】

米国特許第 5,698,500 号明細書には、エチレン、 C_3 から C_{12} のアルファモノオレフィン、及び、非共役ジエン及びトリエンから成るグループら選ばれたものの1つであるポリエンを含む単量体混合物の相互重合によって調製されるグラフト共重合体が開示されている。この共重合体にグラフトされるのは、2 - メルカプト - 1,3,4 - チアジアゾール部分である。このグラフト共重合体を含む潤滑油添加剤及び潤滑油も開示されている。

40

【0039】

米国特許第 5,747,433 号明細書には、潤滑粘度のオイル媒体中における、該オイルに可溶の、少なくとも1つのエステル基又はエーテル基を含む、約 2 から約 20 パーセントの水素化されたジエン/ビニル芳香族ブロック共重合体及び非イオン性 (non-ionic

50

）表面活性剤の組成物が開示されており、表面活性剤を含まない対応組成物に比べて粘度が低下するといわれる。

【0040】

米国特許第5,834,544号明細書には、有機材料に対する安定剤として有用な、芳香族アミンと立体障害性フェノール基で二重置換(dual substitutions)された化合物が開示されている。

【0041】

米国特許第6,107,257号明細書には、エチレンと少なくとも1つのC₃からC₂₃のアルファ-モノオレフィン、及び、任意にはポリエチレンから調製された、グラフト及びアミン誘導された共重合体を含む高度にグラフトされた、多機能性オレフィン共重合体を含む添加剤、ここで、エチレンと少なくとも1つのC₃からC₂₃のアルファ-モノオレフィンの共重合体上に、オレフィン共重合体の数平均分子量1000単位当たり0.3から0.75のカルボキシル基がグラフトされ、そして、そのオレフィン共重合体が20,000と150,000の間の数平均分子量を有する；及び潤滑油濃縮物並びに同濃縮物を含む組成物が開示されている。

【0042】

米国特許第6,107,258号明細書には、分散性並びに改良された粘度指数、改良された燃費及び低温粘性を供するといわれる多機能性の燃料及び潤滑添加剤が開示されている。該添加剤を含有する濃縮物、燃料及び潤滑油の組成物も開示されている。

【0043】

米国特許第6,117,825号明細書には、(a)主要量の潤滑粘度の油；及び(b)少量の分散剤(minor dispersant amount)の酸化防止性分散添加剤と分散添加剤の相乗作用を有する組合せ；を含み、該組合せが(i)ポリイソブチレンスクシンイミド；及び(ii)エチレン-プロピレンスクシンイミドを含む、潤滑油組成物が開示されている。

【0044】

欧州特許第0,922,752 A2号明細書には、アシル化されたオレフィン共重合体とポリアミンの反応生成物を含むオレフィン共重合体、ここでアシル化されたオレフィン共重合体が、オレフィン共重合体の数平均分子量1000単位当たり0.3から0.75のカルボキシル基でグラフトされた該オレフィン共重合体を含み、そして、そのオレフィン共重合体が20,000から150,000の数平均分子量を有する；が開示されている。この共重合体は、粘度改良剤として作用する潤滑油組成物における添加剤として使用される。

【0045】

前記した開示は、その全文が本明細書の一部として取り込まれている。

【0046】

(発明の概要)

本発明の目的の1つは、ゴム、プラスチック、潤滑油、石油燃料、ワックス及び有機液体のような有機材料を保護するための、新規な酸化防止剤を供することである。

【0047】

本発明のもう1つの目的は、その一部分(moiety)として新規な酸化防止剤を含む新規な酸化防止剤が結合された共重合体組成物を供することである。

【0048】

本発明の更にもう1つの目的は、潤滑油組成物に粘度指数、分散性及び酸化防止性を付与することに効果的な潤滑添加剤を供することである。

【0049】

そのまま、或いは、例えば、EPDM共重合体などのポリマー骨格に結合された状態で有用な、改良された粘度指数を有する酸化防止性分散添加剤の部類を指向している本発明によって、これらの及びその他の目的が供されるが、それらは当業者にとって明らかである。

10

20

30

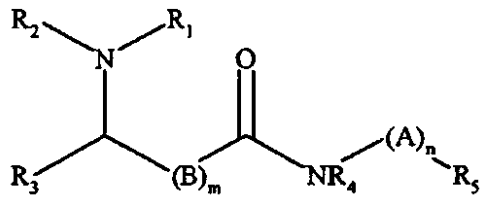
40

50

【 0 0 5 0 】

より具体的には、本発明は N - 芳香族置換酸アミド化合物を含む物質の組成物であって、該 N - 芳香族置換酸アミド化合物が次式の化合物から成るグループから選ばれる、上記組成物を指向する：

【 0 0 5 1 】



10

【 0 0 5 2 】

ここで、

A 及び B は、独立に選ばれたアルキレン基であり；

R₁ は、水素、アルキル、アルキルエーテル又はエステルから成るグループから選られ；

R₂ は、もし R₁ が水素なら水素であり；

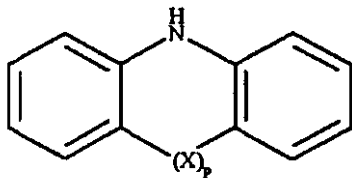
R₂ は、もし R₁ がアルキル、アルキルエーテル又はエステルならばアルキル一級アミンであり；

R₃ 及び R₄ は、水素及びアルキルから成るグループから独立に選ばれ；

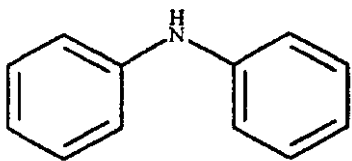
20

R₅ は次の立体障害性フェノール性基：

【 0 0 5 3 】



又は



30

【 0 0 5 4 】

ここで、

X は CH₂、S、NH 又は O である；

であり、そして

40

m、n 及び p は、0 又は 1 に等しい独立に選ばれた整数である。

【 0 0 5 5 】

本発明の出発物質又は最終化合物の記述における「アルキル」の用語のいずれの使用も、直鎖状、又は、例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル、4 - メチルシクロヘキシルなどの、分岐したシクロアルキル及びアルキル置換シクロアルキル構造体も同様に含むことを意図していることをここに注記する。

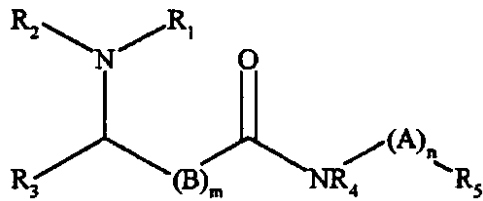
【 0 0 5 6 】

他の観点において、本発明は、実質的に直鎖状の重合体、共重合体又はターポリマーに結合し、更に N - 芳香族置換酸アミド部分と反応させたカルボン酸材料を含む反応生成物であって、該 N - 芳香族置換酸アミド部分が次式の化合物から成るグループから選ばれる、

50

上記反応生成物を指向する：

【 0 0 5 7 】



10

【 0 0 5 8 】

ここで、

A 及び B は、独立に選ばれたアルキレン基であり；

R₁ は、水素、アルキル、アルキルエーテル又はエステルから成るグループから選ばれ；

R₂ は、もし R₁ が水素なら水素であり；

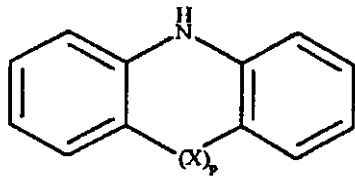
R₂ は、もし R₁ がアルキル、アルキルエーテル又はエステルならばアルキル一級アミンであり；

R₃ 及び R₄ は、水素及びアルキルから成るグループから独立に選ばれ；

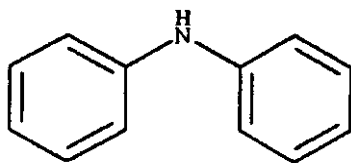
R₅ は次の立体障害性フェノール性基：

【 0 0 5 9 】

20



又は



30

【 0 0 6 0 】

ここで、

X は CH₂、S、NH 又は O である；

であり、そして

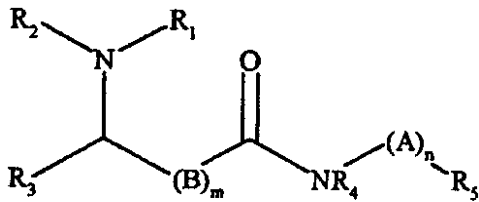
m、n 及び p は、0 又は 1 に等しい独立に選ばれた整数である。

【 0 0 6 1 】

40

更に他の観点において、本発明は、主要部分の潤滑油と少量部分の添加剤とを含む潤滑油組成物であって、該添加剤は N - 芳香族置換酸アミド化合物、又は、実質的に直鎖状の重合体、共重合体又はターポリマーに結合し、更に、N - 芳香族置換酸アミド部分と反応させたカルボン酸材料を含む反応生成物であり、該 N - 芳香族置換酸アミドが次式の化合物から成るグループから選ばれる、上記潤滑油組成物を指向する：

【 0 0 6 2 】



【 0 0 6 3 】

ここで、

A 及び B は、独立に選ばれたアルキレン基であり；

R₁ は、水素、アルキル、アルキルエーテル又はエステルから成るグループから選ばれ；

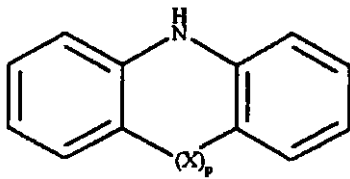
R₂ は、もし R₁ が水素なら水素であり；

R₂ は、もし R₁ がアルキル、アルキルエーテル又はエステルならばアルキル一級アミンであり；

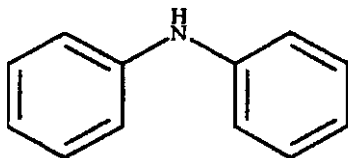
R₃ 及び R₄ は、水素及びアルキルから成るグループから独立に選ばれ；

R₅ は次の立体障害性フェノール性基：

【 0 0 6 4 】



又は



【 0 0 6 5 】

ここで、

X は C H₂、S、NH 又は O である；

であり、そして

m、n 及び p は、0 又は 1 に等しい独立に選ばれた整数である。

【 0 0 6 6 】

更に他の観点において、本発明は、

A) 実質的に直鎖状の重合体、共重合体又はターポリマーに結合し、更に、N - アルキルイミダゾールと反応させたカルボン酸材料を含む反応生成物；

B) 油の溶媒；及び

C) アルキル、ジアルキル又はジアルキルフェノール混合物を含む共溶媒、ここで、アルキル基は 6 個から 22 個の炭素原子のアルキルから成るグループから選ばれる；

を含む溶液、を含む物質の組成物を指向する。

【 0 0 6 7 】

(好ましい実施形態の説明)

上記に開示したように、本発明は好ましい実施形態において、次式の化合物から成るグル

10

20

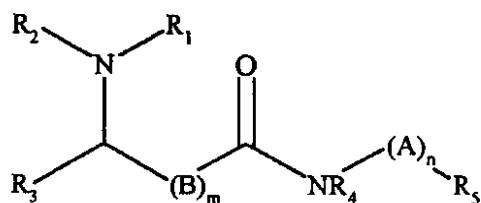
30

40

50

ープから選ばれる N - 芳香族置換酸アミド化合物を指向する：

【 0 0 6 8 】



10

【 0 0 6 9 】

ここで、

A 及び B は、独立に選ばれたアルキレン基であり；

R₁ は、水素、アルキル、アルキルエーテル又はエステルから成るグループから選ばれ；

R₂ は、もし R₁ が水素なら水素であり；

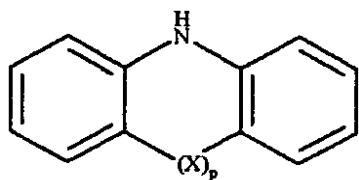
R₂ は、もし R₁ がアルキル、アルキルエーテル又はエステルならばアルキル一級アミンであり；

R₃ 及び R₄ は、水素及びアルキルから成るグループから独立に選ばれ；

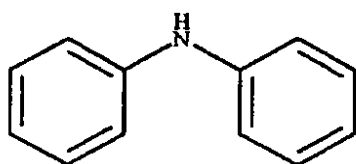
R₅ は次の立体障害性フェノール性基：

【 0 0 7 0 】

20



又は



30

【 0 0 7 1 】

ここで、

X は C H₂、S、NH 又は O である；

であり、そして

m、n 及び p は、0 又は 1 に等しい独立に選ばれた整数である。

【 0 0 7 2 】

40

これらの化合物はそのまま使用でき、又は、実質的に直鎖状の重合体、共重合体又はターポリマーに結合したカルボン酸材料と反応させることもできる。そのような化合物は、配合された (compounded) タイヤ、ポリオール、プラスチック、ウレタン、グリース、自動車オイル、ゴムベルト、ケーブル、ガasket、シール及び衣類並びにカーペット工業におけるゴム製品において酸化防止剤として有用であると期待される。重合体の炭素 - 炭素骨格に結合された場合も、これらは、基材からの酸化防止剤のブルーミング (blooming) を防止するために又は重合体の性質改良のために、コハク酸又はマレイン酸の無水物及びエポキシドのような重合体結合基 (polymer bound linkage group) を介して重合体に結合した酸化防止剤を必要とする製品に対して有用であると期待できる (例えば、Kuczowski J.A.ら、Rubber Chemistry and Technology 57:621(1984)を参照)。重合体に結合

50

した酸化防止剤を使用してよい製品例は、自動車タイヤ、軽飲料ボトル、並びに分散剤及び粘度指数向上剤（例えば、欧州特許出願第 9 8 3 1 0 0 9 1 . 8 号明細書、米国特許第 5 , 0 7 5 , 3 8 3 号明細書及び同第 4 , 8 6 3 , 6 2 3 号明細書を参照）のような自動車モーター油の重合体添加剤である（例えば、Mishra, M.K. ら、Polym. Sci. {Symp. Proc. Polym. '91}, Vol. 2, 694-9. 出版社：Tata McGrawHill, New Delhi、インドを参照）。分散剤に関しては、米国特許第 4 , 9 9 0 , 2 7 4 号明細書及び同第 5 , 5 5 6 , 9 2 3 号明細書において概述されているように、これらの新規な誘導酸化防止剤アミンと共に、生成物の粘度制御のため共溶媒の使用及び製造プロセスにおける使用も採用されてよい。

【 0 0 7 3 】

上記構造式において、 R_1 、 R_3 及び（又は） R_4 のいずれかがアルキルの場合、それらは好ましくは 1 個から 2 2 個の炭素原子のアルキル、例えば、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、オクタデシル、ノナデシル、エイコシル、ウンエイコシル (uneicosyl)、ドエイコシル (doeicosyl) 又はそれらの異性体、例えば、イソプロピル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、2-エチルヘキシル等である。 R_1 がアルキルの場合、それは 8 個から 1 8 個の炭素原子のアルキルであることがより好ましく、8 個から 1 4 個の炭素原子のアルキルであることが最も好ましい。 R_3 及び R_4 が、水素及び 1 個から 6 個の炭素原子のアルキルから成るグループから独立に選ばれることがより好ましく、 R_3 が 1 個から 6 個の炭素原子のアルキルであり、 R_4 が水素であることが最も好ましい。同様に、 R_2 がアルキル一級アミンである場合、そのアルキル部分は好ましくは 1 個から 2 2 個の炭素原子のアルキルであり、ここでいずれの炭素-炭素鎖も直鎖状又は分岐状であり得る。

【 0 0 7 4 】

分子中に B が存在する場合、それは好ましくは 1 個から 2 2 個の炭素原子のアルキレン、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、デシレン、ウンデシレン、ドデシレン、トリデシレン、テトラデシレン、ペンタデシレン、ヘキサデシレン、ヘプタデシレン、オクタデシレン、ノナデシレン、エイコシレン、ウンエイコシレン、ドエイコシレン又はそれらの異性体であり、つまり、直鎖状又は分岐状であり、例えば、イソプロピレン、イソブチレン、2-エチルヘキシレン等であり得る。それが、1 個から 1 2 個の炭素原子のアルキレンであることがより好ましく、1 個から 6 個の炭素原子のアルキレンであることが最も好ましい。B が存在する場合、それは好ましくはメチレンである。これらの構造が、例えば、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 等であることを当業者は理解するであろう。

【 0 0 7 5 】

R_1 がアルキルエーテル又はエステルである場合も、同様にその部分における炭素原子の総数が 2 個から 2 2 個の範囲であることが好ましい。

【 0 0 7 6 】

R_5 が立体障害性のフェノール性基である場合、それは次式の構造のものであることが好ましい：

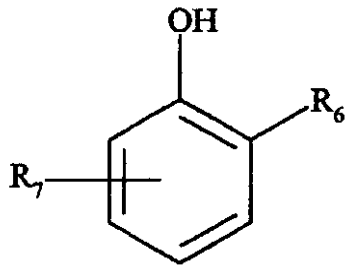
【 0 0 7 7 】

10

20

30

40



【 0 0 7 8 】

10

ここで、 R_6 は3個から22個の炭素原子のアルキルであり、 R_7 は水素又は1個から22個の炭素原子のアルキルである。このように、 R_6 は、例えば、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、オクタデシル、ノナデシル、エイコシル、ウンエイコシル、ドエイコシル又はそれらの異性体、例えば、イソプロピル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、2-エチルヘキシル等である。 R_6 は4個から18個の炭素原子のアルキルであることがより好ましく、4個から14個の炭素原子のアルキルであることが最も好ましい。 R_7 は水素又は1個から22個の炭素原子のアルキルである。 R_7 がアルキルである場合、それは例えば、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、オクタデシル、ノナデシル、エイコシル、ウンエイコシル、ドエイコシル又はそれらの異性体、例えば、イソプロピル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、2-エチルヘキシル等である。 R_7 は水素又は1個から18個の炭素原子のアルキルであることが好ましく、1個から14個の炭素原子のアルキルであることが最も好ましい。

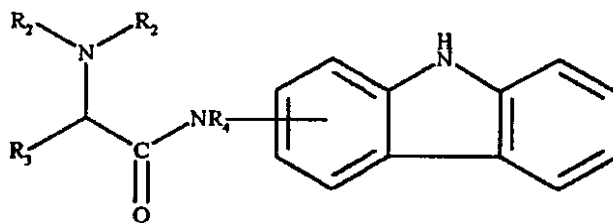
20

【 0 0 7 9 】

上記の構造式において、 m 、 n 及び p は0又は1に等しい独立に選ばれた整数である。これにより、これらの記号の前の括弧内の部分が、与えられた整数が1ならば存在し、或いは、与えられた整数が0ならば存在しないことを意味する。 m 、 n 及び p が全て0に等しい場合、この構造式は例えば次のようになる：

30

【 0 0 8 0 】



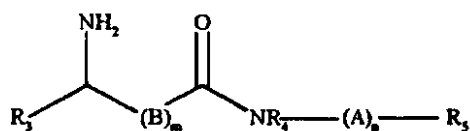
【 0 0 8 1 】

本発明の好ましい実施態様において、これらの化合物は化学構造によって2つのグループに分けられる。つまり、

40

(A) R_1 及び R_2 が共に水素である、例えば

【 0 0 8 2 】



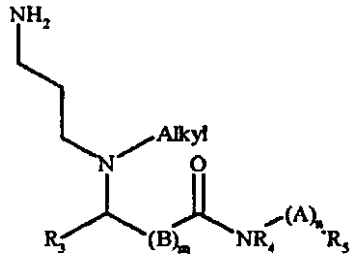
【 0 0 8 3 】

50

のような化合物；及び

(B) R_1 が $C_1 \sim C_{22}$ の分岐状又は直鎖状のアルキル（又はアルキレン）であり、 R_2 が $-CH_2CH_2-NH_2$ 又は $-CH_2CH_2CH_2-NH_2$ のようなアルキル一級アミン、例えば

【0084】



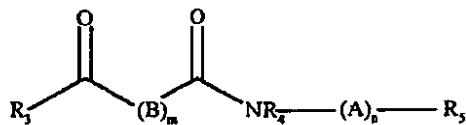
10

のような化合物。

【0085】

これらの化合物のいずれも、以下の構造の同じ出発化合物から得られる：

【0086】

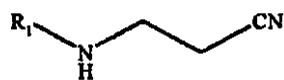


20

【0087】

グループ(A)の酸化防止剤は、アンモニアと水素を用いて、上記の出発化合物を接触還元アミノ化することによって調製される。グループ(B)の酸化防止剤は、上記の出発化合物とN-アルキルシアノアルキルアミン、例えば、以下に示されるN-アルキルシアノエチルアミン：

【0088】



30

【0089】

とを反応させて、イミン付加物中間体を形成させ、次いで最終生成物まで接触的に水素化させることによって調製される。

【0090】

上記に示した通り、本発明のN-芳香族置換酸アミド化合物はそのまま使用でき、或いは、実質的に直鎖状の重合体、共重合体又はターポリマーに結合したカルボン酸材料と反応させることができる。この重合体骨格は、エチレン及びプロピレンから、又は、エチレン及び少なくとも1つの C_3 から C_{23} の範囲のアルファ-オレフィンの高級オレフィンから調製することができる。

40

【0091】

プロピレンの代わりとして、共重合体を形成するのに好適な、又は、エチレン及びプロピレンと組合せてターポリマーを形成するのに使用できるその他のアルファ-オレフィンには、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン及びスチレン；1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,7-オクタジエンのような、-ジオレフィン；4-メチルブテン-1,5-メチルペンテン-1及び6-メチルペプテン-1のような分岐鎖アルファ-オレフィン；及びそれらの混合物が含まれる。

50

【0092】

しばしばインターポリマー (interpolymer) と呼ばれるもっと複雑な重合体基材を、第三成分を用いて調製してもよい。インターポリマー基材を調製するために一般に使用される第三成分は、非共役ジエン及びトリエンから選ばれるポリエン単量体である。非共役ジエン成分は、分子鎖中に5個から14個の炭素原子を有するものである。好ましくは、このジエン単量体は、その構造中にビニル基が存在することによって特徴付けられ、そして環状及びビシクロ化合物を含み得る。代表的なジエンには、1,4-ヘキサジエン、1,4-シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、1,5-ヘプタジエン及び1,6-オクタジエンが含まれる。インターポリマーの調製に1つより多くのジエンの混合物が使用できる。ターポリマー又はインターポリマー基材の調製に好ましい非共役ジエンは1,4-ヘキサジエンである。

10

【0093】

トリエン成分は、少なくとも2つの非共役二重結合を有し、そして分子鎖中に約30個までの炭素原子を有する。本発明のインターポリマーの調製に有用な具体的なトリエンは、1-イソプロピリデン-3,4,7,7-テトラヒドロインデン、1-イソプロピリデンジシクロペンタジエン、ジヒドロ-イソジシクロペンタジエン及び2-(2-メチレン-4-メチル-3-ペンテニル)[2.2.1]ビシクロ-5-ヘプテンである。

【0094】

エチレン-プロピレン又は高級アルファ-オレフィン共重合体は、約15から約80モルパーセントのエチレン及び約85から約20モルパーセントの C_3 から C_{23} のアルファ-オレフィンから成っていてよく、好ましいモル比は約35から75モルパーセントのエチレン及び約65から約25モルパーセントの C_3 から C_{23} のアルファ-オレフィン、より好ましくは、50から70モルパーセントのエチレン及び50から30モルパーセントの C_3 から C_{23} のアルファ-オレフィン、そして最も好ましくは、55から65モルパーセントのエチレン及び45から35モルパーセントの C_3 から C_{23} のアルファ-オレフィンである。

20

【0095】

前記のポリマーをターポリマーに変えたものは、約0.1から約10モルパーセントの非共役ジエン又はトリエンを含有し得る。

30

【0096】

このエチレン共重合体又はターポリマー基材は油溶性であり、ゲル浸透クロマトグラフィー及び一般的検量標準化法で求めた約20,000から約150,000の数平均分子量、好ましくは30,000から110,000の範囲の数平均分子量を有する直鎖状又は分岐状のポリマーである。

【0097】

重合体及び共重合体の用語は、エチレン共重合体、ターポリマー又はインターポリマーまで含んで一般に使用される。エチレン共重合体の基本特性が実質的に変化しない限り、これらの材料は少量のその他オレフィン単量体を含有し得る。

【0098】

エチレン-オレフィン共重合体基材を形成するために使用される重合反応は、一般に従来のチーグラ-ナッタ又はメタロセン触媒系の存在下で行われる。重合媒体は特定されないが、全て当業者に公知の溶液、スラリー又は気相プロセスを含み得る。溶液重合が採用される場合、その溶媒は、アルファ-オレフィンの重合反応条件下で液体である好適ないずれの不活性炭化水素溶媒であってもよい。満足できる炭化水素溶媒の例には、5個から8個の炭素原子を有する直鎖状パラフィンが含まれ、ヘキサンが好ましい。芳香族炭化水素、好ましくは、ベンゼン、トルエン等のような単一ベンゼン核 (benzene nucleus) を有する芳香族炭化水素、及び、上記の直鎖状パラフィン炭化水素及び芳香族炭化水素の沸点に近い沸点範囲を有する飽和環状炭化水素が特に好適である。選択された溶媒は1つ又はそれより多くの前記の炭化水素の混合物であり得る。スラリー重合が採用される場合、

40

50

重合用の液相は好ましくは液体プロピレンである。重合媒体が、触媒成分を妨害する物質を含まないことが望ましい。

【0099】

次に、エチレン性不飽和カルボン酸材料を、前記のポリマー骨格上にグラフトさせてアシル化エチレン共重合体を形成させる。この骨格上へのグラフトに好適なこれらの材料には、少なくとも1つのエチレン性結合及び少なくとも1つの、好ましくは2つのカルボン酸又はその無水物基、又は、酸化又は加水分解によってカルボキシル基に変換され得る極性基が含まれる。好ましくは、このカルボン酸反応物質は、アクリル酸、メタクリル酸、桂皮酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸及びイタコン酸反応物質から成るグループから選ばれる。より好ましくは、このカルボン酸反応物質は、マレイン酸、フマル酸、マレイン酸無水物及びそれらの混合物から成るグループから選ばれる。マレイン酸無水物又はその誘導体が、市販品として入手し易く反応が容易であるため、通常、最も好ましい。不飽和エチレン共重合体又はターポリマーの場合、フリーラジカルグラフトプロセス (grafting process) の過程で橋かけされた (cross-linked) 構造体が形成され難いために、イタコン酸又はその無水物が好ましい。

10

【0100】

エチレン性不飽和カルボン酸材料は、一般的に反応物質1モル当たり1つ又は2つのカルボキシル基を、グラフトされたポリマーに供することができる。例えば、メタクリル酸メチルは1分子当たり1つのカルボキシル基をグラフトされるポリマーに供することができ、一方、マレイン酸無水物は2つ供することができる。

20

【0101】

カルボン酸反応物質は、前記のポリマー骨格上に、ポリマー骨格の数平均分子量1000単位当たり約0.3から約0.75、好ましくは数平均分子量1000当たり約0.3から約0.5のカルボキシル基を供する量でグラフトされる。例えば、 M_n が20,000の共重合体基材には、ポリマー鎖当たり約6から約15のカルボキシル基、又は、ポリマー1モル当たり約3から約7.5モルのマレイン酸無水物がグラフトされ、一方、 M_n が100,000の共重合体基材には、ポリマー鎖当たり約30から約75のカルボキシル基、又は、ポリマー鎖当たり約15から約37.5モルのマレイン酸無水物がグラフトされる。官能性 (functionality) の最低レベルは、満足できる最低の分散性能を達成するのに必要なレベルである。官能性の最高レベルを越えても、追加の分散性能はあったとしても殆ど見られず、添加物のその他の性質が悪化することもあり得る。

30

【0102】

アシル化されたオレフィン共重合体を形成させるためのグラフト反応は、一般的に、フリーラジカル開始剤を用いて、溶液中、或いは、押出機中又は強力なミキサー装置中のようなバルク (bulk) 中で行われる。重合がヘキサン溶液中で行われる場合、参照することにより本明細書に取り込まれている米国特許第4,340,689号明細書、同第4,670,515号明細書及び同第4,948,842号明細書に記載されているようにグラフト反応を実施するのが経済的に便利である。得られたポリマー中間体は、カルボン酸アシル化基がその構造体全体にランダムに分布していることによって特徴付けられる。

40

【0103】

アシル化されたオレフィン共重合体を形成させるためのバルクプロセスにおいては、オレフィン共重合体を押出機又は強力なミキサー又は粉碎機 (masticator) のようなゴム又はプラスチックの加工装置に供給し、約150 から約400 の温度に加熱し、そして、エチレン性不飽和カルボン酸反応物をフリーラジカル開始剤と共に融解高分子中へ供給し、グラフトさせる。任意に、この反応を、参照することにより本明細書に取り込まれている米国特許第5,075,383号明細書に記載されているように、エチレン共重合体のせん断及びグラフトが生じるような混合条件を用いて実施することができる。加工装置は、一般に、ポリマーの酸化を防ぎ、そして未反応物質とグラフト反応の副生成物のガス抜き (venting) を助けるために窒素でパージされる。加工装置内の滞留時間は、所望のアシル化度 (degree of acylation) が供され、そしてベントを介してアシル化された共重

50

合体が精製されるのに十分な長さとする。任意に、アシル化された共重合体を溶解させるために、ベント段階の後で鉱油又は合成潤滑油を加工装置に添加することができる。

【0104】

エチレン性不飽和カルボン酸材料をポリマー骨格にグラフトさせるのに使用されるフリーラジカル開始剤には、ペルオキシド、過酸化水素、過酸エステル及びアゾ化合物が含まれ、好ましくは、100より高い沸点を有するもの、そしてグラフト温度範囲内で熱分解してフリーラジカルを供するものである。代表的なフリーラジカル開始剤には、アゾブチロニトリル、ジクミルペルオキシド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ビス-tert-ブチルペルオキシド及び2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ビス-tert-ブチルペルオキシドが含まれる。開始剤は、反応混合物の重量当たり約0.005パーセントと約1重量パーセントの間の量で使用される。

10

【0105】

エチレン-オレフィン共重合体とエチレン性不飽和カルボン酸反応物質との反応を行わせる、例えば、ハロゲン化反応、熱反応又は「エン」反応、或いはそれらの組合せ等の公知の当業界でその他の方法も、フリーラジカルグラフトプロセスの代わりに使用することができる。そのような反応は鉱油中又はバルク中において、フリーラジカルと酸化副生成物の発生を防ぐために不活性雰囲気下で、反応物を約250から約400の温度に加熱することにより簡便に実施される。「エン」反応は、エチレン-オレフィン共重合体が不飽和基を含有する場合の好ましいグラフト法である。 M_n 1000当たり約0.3から約0.75のカルボキシル基のグラフトレベルを達成するためには、「エン」又は熱グラフト反応の前又は後でフリーラジカルグラフト反応を行うことが必要であろう。

20

【0106】

実質的に直鎖状の重合体、共重合体又はターポリマーに結合したカルボン酸材料と、本発明のN-芳香族置換酸アミド化合物との間の反応は、ポリマー基材の溶液を不活性条件下で加熱し、次いでN-芳香族置換酸アミド化合物を、通常、攪拌しながらこの加熱溶液に添加して反応させることによって実施される。140から175に加熱されたポリマー基材のオイル溶液を採用し、この溶液を不活性雰囲気下又は窒素ブランケット (blanket) 下に維持することが便利である。N-芳香族置換酸アミド化合物をこの溶液に添加し、示された条件下で反応を行う。N-芳香族置換酸アミド化合物を2つの方法；そのままの状態 (neat)、又は、該化合物を反応容器に移送できる、オイル、トルエン又はジニルフェノールのような好適なキャリア溶媒 (carrier solvent) の溶液中で、添加することができる。

30

【0107】

米国特許第4,990,274号明細書に開示されているように、グラフトされた誘導重合体混合物の鉱油中の体積粘性率を、少量の共溶媒、例えば、エトキシ化アルコール、ポリプロピレングリコール又はアジピン酸ジエステルを添加して下げることができる。ジニルフェノールの添加も最終生成物の体積粘性率を下げる利点を有することが見出された。共溶媒を酸アミド化合物の添加の前、同時又は後で添加してよい。更に、この効果は誘導物質 (derivatizing agent) とは無関係に明らかである。その他の誘導物質の例には、ポリアミン、ヒドロキシアミン又はポリオールが含まれる。特に有用なポリアミンは、分子中に2個から20個の炭素原子及び2個から5個の窒素原子を有し、その中の1個の窒素原子のみが一級窒素原子であり、残り全てが、三級窒素原子又は高度に立体障害性の二級窒素原子のものである。好適なポリアミンの部類には、以下のものが含まれる：アルキル、アリール及び、ヒドロキシル、オキシアミド又はイミダゾリン基などの追加基を含んでもよい混合アルカリールポリアミンを含むヒドロカルビルポリアミン；N-フェニルフェニレンジアミン、N-アミノアルキルイミダゾール又はN-アミノアルキルモルホリン。有用なヒドロキシアミンは、2個から20個の炭素原子、1個から4個のヒドロキシル基及び1個から5個の窒素原子を有するヒドロキシアミンである。典型的なヒドロキシアミンには以下のものが含まれる：ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン、トリス (ヒドロキシメチル) アミノメタン及び2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオ

40

50

- ル。誘導反応に対して有用なポリオールは、2個から20個の炭素原子及び2個から5個のヒドロキシル基を有するポリオールである。典型的なポリオールには、グリセロール並びにジプロピレングリコール及びペンタエリスリトールのようなアルキレングリコールが含まれる。

【0108】

本発明の新規なグラフト重合体は、潤滑油用の添加剤として有用である。それらは、潤滑油に分散性、粘度指数の改良及び酸化防止性を供するのに効果的な潤滑剤用の多機能性添加剤である。それらは、天然及び合成の潤滑油及びそれらの混合物を含む種々の潤滑粘度の油に採用できる。この新規添加剤は、火花点火及び圧縮点火タイプの内燃機関用のクラックケース潤滑油に採用できる。この組成物はガスエンジン又はタービン、自動トランスミッション流体、ギア潤滑剤、金属加工潤滑剤、油圧流体及びその他の潤滑油及びグリース組成物にも使用できる。自動車用燃料組成物におけるそれらの使用も含まれる。

10

【0109】

単一グレード (single grade) 潤滑油のようなある種の用途に対しては、重合体の分子量を下げるのが望ましい場合がある。約80,000を越える分子量を有する出発エチレン共重合体の分子量を5,500から80,000の範囲の分子量まで下げ、そしてエチレン性不飽和カルボン酸材料をこの共重合体上にグラフトさせることを同時に達成させてもよく、或いは、逐次的にどちらの順番で行ってもよい。逐次的に行う場合は、エチレン共重合体を最初に前記の分子量まで分解し (degrade) 次いでグラフトすることができ、又は逆に高分子量の共重合体にグラフトして、次いで得られた高分子量のグラフト共重合体の分子量を低下させることもできる。代替法として、高分子量の共重合体のグラフト及び分子量低減を同時に実施することもできる。

20

【0110】

高分子量のエチレン共重合体の分子量を前記の分子量範囲まで下げるとは、溶媒無しで又は基油 (base oil) の存在下で、機械的せん断手段を用いて実施される。一般的に、エチレン共重合体を250 から450 の範囲の温度で熔融状態になるまで加熱し、次いで、この共重合体が前記の分子量範囲に下がるまで機械的せん断手段を加える。熔融共重合体を、加圧下で狭いオリフィスを通すことによって又はその他の機械的手段によってせん断をかけてよい。

【0111】

本発明の添加剤は、通常潤滑油中に見られる他の添加剤と組合せて使用することができ、そのような組合せにより、実際、潤滑油に対して改良されたデポジット制御 (deposit control)、耐摩耗性、摩擦、酸化防止、低温での挙動等の特性のような、望ましい性質の改良に向けた相乗的な効果が得られる。潤滑油中に見られる典型的な添加剤は分散剤、清浄剤、防錆剤、酸化防止剤、耐摩耗剤、消泡剤、摩擦改良剤、シール膨潤剤 (seal swell agent)、解乳化剤、VI向上剤及び流動点降下剤である。例えば、有用な潤滑油組成物添加剤の記述については、米国特許第5,498,809号明細書を参照されたい。分散剤の例には、ポリイソブチレンスクシンイミド、ポリイソブチレンスクシナートエステル、マニッヒ (Mannich) 塩基無灰 (ashless) 分散剤等が含まれる。清浄剤の例には、金属化アルキルフェネート、硫化金属アルキルフェネート、金属化アルキルスルホネート、金属化アルキルサリチレート等が含まれる。本発明の添加剤と組合せて使用できる酸化防止添加剤の例には、アルキル化ジフェニルアミン、N-アルキル化フェニレンジアミン、ヒンダードフェノール、アルキル化ヒドロキノ、ヒドロキシル化チオジフェニルエーテル、アルキリデンビスフェノール、油溶性銅化合物等が含まれる。本発明の添加剤と組合せて使用できる耐摩耗添加剤の例には、有機ボレート、有機ホスファイト、有機硫黄含有化合物、亜鉛化ジアルキルジチオホスフェート、亜鉛化ジアリールジチオホスフェート、ホスホスルフィズ (phosphosulfurized) 炭化水素等が含まれる。本発明の新規な添加剤と組合せて使用できる摩擦改良剤の例には、脂肪酸のエステル及びアミド、有機モリブデン化合物、モリブデン化ジアルキルチオカルバメート、モリブデン化ジアルキルジチオホスフェート等が含まれる。消泡剤の例にはポリシロキサン等が含まれる。防錆剤の例にはポリオキシ

30

40

50

アルキレンポリオール等が含まれる。VI向上剤の例にはオレフィン共重合体及び分散剤オレフィン共重合体等が含まれる。流動点降下剤の例にはポリメタクリレート等が含まれる。

【0112】

一般に、本発明の潤滑油組成物は、新規生成物を約0.01から約30重量パーセントの範囲の濃度で含有する。これら添加剤の好ましい濃度範囲は、油組成物の総重量あたり約1から15重量パーセントである。これらの添加剤を含有する場合、組成物は一般に、典型的に伴う機能を供するのに効果的な量で基油にブレンドされる。そのような添加剤の代表的な有効量は以下の通りである。

【0113】

組成	広い範囲 重量%	好ましい範囲 重量%	
粘度指数(VI)向上剤	1 - 12	1 - 4	
腐食防止剤	0.01 - 3	0.01 - 1.5	
酸化防止剤	0.01 - 5	0.01 - 1.5	
分散剤	0.1 - 10	0.1 - 5	
潤滑油流動性向上剤	0.01 - 2	0.01 - 1.5	
清浄剤及び防錆剤	0.01 - 6	0.01 - 3	
流動点降下剤	0.01 -1.5	0.01 - 0.5	20
消泡剤	0.001 -0.1	0.001 -0.01	
耐摩耗剤	0.001 - 5	0.001 -1.5	
シール膨潤剤	0.1 - 8	0.1 - 4	
摩擦改良剤	0.01 - 3	0.01 - 1.5	
潤滑基油	残量	残量	

【0114】

他の添加剤が採用される場合、必須ではないが、数種の添加剤が同時に基油に添加され、潤滑油組成物を形成するよう、本発明の対象添加剤（上記の濃縮量で）と1つ又はそれより多くの他の添加剤（該濃縮物が添加剤混合物を構成する場合、これを以後、添加剤パッケージ（additive-package）と呼ぶ）を一緒にした濃縮溶液又は分散体（dispersion）を含む添加剤濃縮物を調製するのが望ましい。溶媒を用いて混合し更に少し加熱することによって、この添加剤濃縮物の潤滑油への溶解は促進されるが、これは必須ではない。この濃縮物又は添加剤パッケージは、普通、添加剤パッケージをベース潤滑剤（base lubricant）と前以て定められた量で組合せた時に、添加剤が最終配合中で所望の濃度を供するのに適切な量で含有されるよう配合される。このようにして、本発明の対象添加剤が少量の基油又はその他の相溶性溶媒にその他の望ましい添加剤と一緒に添加され、活性成分（active ingredient）が総量で典型的には約2.5から約90パーセント、好ましくは約15から約75パーセント、そして最も好ましくは約25から約60重量パーセントの適切な比率の添加剤で、残りが基油となるよう含有する添加剤パッケージを形成することができる。典型的に、約1～20重量パーセントの添加剤パッケージで残りが基油となる最終配合を採用してもよい。

【0115】

添加剤の油濃縮物は、約1から50重量パーセントの添加反応生成物をキャリア中又は潤滑油粘度の希釈油（diluent oil）中に含有してよい。所望により、米国特許第4,990,274号明細書に開示されているように、少量の共溶媒をこの濃縮物に混合することによって、この油濃縮物の体積粘性率を下げるができる。

【0116】

本明細書に表示されている重量パーセントは全て（別途示されない限り）、添加剤の活性成分（AI）含有量、及び（又は）、各添加剤の（AI）の重量プラス全油又は希釈剤重量の合計である、あらゆる添加剤パッケージ又は配合の総重量に基づくものである。

10

20

30

40

50

【0117】

一般に、本発明の潤滑組成物は、添加剤を約0.01から約30重量パーセントの濃度範囲で含有する。添加剤の濃度範囲が、油組成物の総重量に対して約0.01から約10重量パーセントの範囲であることが好ましい。好ましい濃度範囲は約0.2から約5重量パーセントである。添加剤の油濃縮物は、約1から約75重量パーセントの添加剤反応生成物をキャリア中又は潤滑油粘度の希釈油中に含有することができる。

【0118】

一般に、本発明の添加剤は、種々の潤滑油基材 (basestock) において有用である。この潤滑油基材は、100で約2から200cSt、より好ましくは約3から150cSt、最も好ましくは約3から100cStの動粘度を有する、あらゆる天然又は合成の潤滑基油材料である。この潤滑油基材は天然潤滑油、合成潤滑油又はそれらの混合物から得ることができる。好適な潤滑油基材には、合成ワックス及びワックスの異性化によって得られる基材、並びに、原油の芳香族及び極性成分の(溶媒抽出よりはむしろ)水素化分解によって生産される水素化分解基材が含まれる。天然の潤滑油には、動物油、植物油(例えば、菜種油、ひまし油及びラード油)、石油系油、鉱油及び石炭又は頁岩由来の油類が含まれる。

10

【0119】

合成油には、重合した及びインターポリマー化した(interpolymerized)オレフィン、アルキルベンゼン、ポリフェニル、アルキル化ジフェニルエーテル、アルキル化ジフェニルエーテル、アルキル化ジフェニルスルフィド、並びにそれらの誘導體、類似体及び同族体等のような炭化水素油及びハロ置換炭化水素油が含まれる。合成潤滑油には、アルキレンオキシドのポリマー、インターポリマー、共重合体、及び、末端ヒドロキシル基がエステル化、エーテル化等によって改質されたそれらの誘導體も含まれる。その他の好適な合成潤滑油の部類には、ジカルボン酸と種々のアルコールとのエステルが含まれる。合成油として有用なエステルには、C₅からC₁₂のモノカルボン酸及びポリオール並びにポリオールエーテルから得られるものも含まれる。

20

【0120】

シリコン系の油(silicon-based oil)(ポリアルキル-、ポリアリール-、ポリアルコキシ-又はポリアリールオキシ-シロキサン油及びシリケート油(silicate oil)など)は他の有用な合成潤滑油の部類を構成する。その他の合成潤滑油には、燐含有酸の液状エステル、ポリマー状テトラヒドロフラン、ポリアルファオレフィン等が含まれる。

30

【0121】

潤滑油は、未精製油、精製油、再精製油又はそれらの混合物から誘導されうる。未精製油は、天然資源又は合成資源(例えば、石炭、頁岩、又はタール及び瀝青)から更なる精製又は処理を行わず直接得られる。未精製油の例には、乾留運転から直接得られる頁岩油、蒸留から直接得られる石油系油、又はエステル化プロセスから直接得られるエステル油が含まれ、次いでそれらの各々は更なる処理を行わずに使用される。精製油は、1つ又はそれより多くの性質を改良するために1つ又はそれより多くの精製ステップで処理されていることを除き、未精製油と類似している。好適な精製技法には、蒸留、水素化処理、脱ろう、溶媒抽出、酸又は塩基抽出、濾過及びパーコレーション(percolation)が含まれ、それらの全ては当業者に公知である。再精製油は、精製油を、精製油を得るために使用したものと同様のプロセスで処理することによって得られる。これらの再精製油は、再生油(reclaimed oil)或いは再処理油(reprocessed oil)としても知られ、しばしば使用済み添加剤と油分解生成物を除去するための技法によって追加処理される。

40

【0122】

ワックスの水素異性化(hydroisomerization)によって得られる潤滑油基材も、単独で、又は、前記の天然及び(又は)合成基材との組合せで使用されてよい。そのようなワックス異性化油は、天然又は合成のワックス及びそれらの混合物の水素異性化触媒上での水素異性化によって生産される。天然ワックスは、典型的には、鉱油の溶媒脱ろうによって回収される粗ろうであり、合成ワックスは典型的には、Fischer-Tropsch

50

ロセスによって生産されるワックスである。得られる異性体生成物は、典型的には、溶媒脱ろうと分別にかけられ、特定の粘度範囲の種々の留分として回収される。ワックスの異性体も、通常、少なくとも130のVI、好ましくは少なくとも135及びそれより大きいVIを有する、非常に高い粘度指数、及び、脱ろう後に約-20及びそれより低い流動点を持つことにより特徴付けられる。

【0123】

本発明の添加剤は、多くの異なる潤滑油組成物における成分として特に有用である。本添加剤は、天然及び合成の潤滑油並びにそれらの混合物を含む、種々の潤滑粘度を有する油に含有させ得る。これらの添加剤は、火花点火及び圧縮点火式の内燃機関用のクランクケース潤滑油に含有させ得る。また、これらの組成物はガスエンジン潤滑剤、タービン潤滑剤、自動車のトランスミッション流体、ギア潤滑剤、圧縮機潤滑剤、金属加工潤滑剤、油圧流体及びその他の潤滑油及びグリース組成物においても使用できる。これらの添加剤は自動車用燃料組成物においても使用できる。

10

【0124】

本発明の利点と重要な特徴は、以下の例からより明確になるであろう。

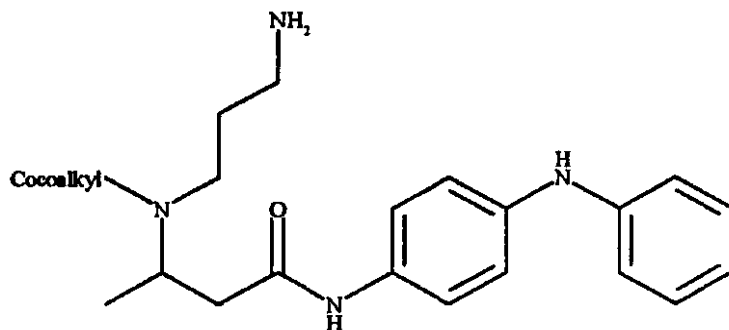
【0125】

例1

N-(4-アニリノフェニル)-3-[(3-アミノプロピル)-(ココアルキル)アミノ]ブタンアミド

【0126】

20



30

【0127】

102.4g(0.38モル)の量のN-(4-アニリノフェニル)-3-オキソブタンアミド、91.6gのN-(ココアルキル)-3-アミノプロパンニトリル及び12gの酸浸出(acid-leached)ペントナイトクレ- (clay)を、130にて48時間攪拌した。次に、同容積のトルエンを投入して30分間還流した。これを冷却濾過し、一晚静置した後再び濾過した。次に、この混合物を、ラネ-コバルト触媒を用いて、800psiの水素ガス中、110にて5時間処理した。この触媒を濾過して除去し、溶媒を真空下でストリッピングした。生成物(粘性な暗紅色(burgundy)の油)が133gの収量で得られた。

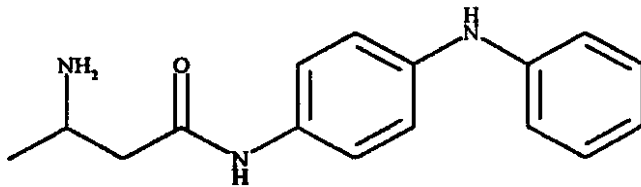
40

【0128】

例2

3-アミノ-N-(4-アニリノフェニル)ブタンアミド

【0129】



【 0 1 3 0 】

30 g (0.11 mol) の N - (4 - アニリノフェニル) - 3 - オキソブタンアミドを 300 ml のトルエンに溶解した。これを 30 g (1.8 mol) の無水アンモニア、ラネー・ニッケル触媒及び 800 psi の水素ガスと 70 にて 2 時間混合した。触媒を除去し、溶媒を真空下でストリッピングした。フラッシュクロマトグラフィー及び熱トルエンからの再結晶により精製した。130 ~ 132 の融点を有する生成物が 16 g の収量で得られた。

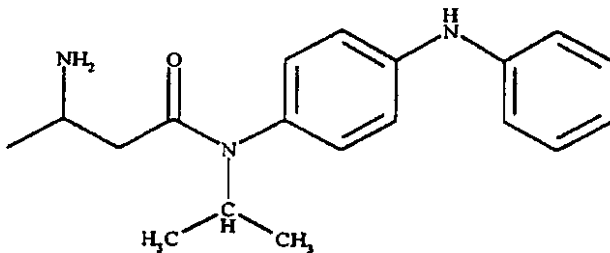
10

【 0 1 3 1 】

例 3

3 - アミノ - N - (4 - アニリノフェニル) - N - イソプロピルブタンアミド

【 0 1 3 2 】



20

【 0 1 3 3 】

N - (4 - アニリノフェニル) - 3 - オキソ - N - イソプロピルブタンアミドを出発物質として例 2 と同様に例 3 を実施した。生成物は 145 ~ 151 の融点を有する。

【 0 1 3 4 】

例 1、2 及び 3 の出発物質は、ジケトン又はアセト酢酸エステルと対応するアミンの反応生成物から誘導することができる。

30

【 0 1 3 5 】

例 4

75 g のマレイン酸無水物グラフト重合体 (ゴム) (ここで、その重合体の基材 (substrate) は約 57 モルパーセントのエチレン及び 43 モルパーセントのプロピレンを含み、約 22,000 の数平均分子量を有し、225 g の潤滑希釈油中 2.9 重量パーセントのマレイン酸無水物がグラフトされている) を、その混合物をプランケット窒素気流下に維持しながら、機械的攪拌下で 160 に加熱した。所定の温度に達した時点で、160 で更に 1 時間混合を続けた。

40

【 0 1 3 6 】

トルエンに溶解 (42 パーセント) した 11 g の N - (4 - アニリノフェニル) - 3 - [(3 - アミノプロピル) - (ココアルキル) アミノ] ブタンアミドを、重合体の油溶液に添加し、窒素中、160 で 4 時間反応を続けた。次に、誘導されたグラフト重合体を含む反応混合物を冷却し濾過した。

【 0 1 3 7 】

例 5

75 g のマレイン酸無水物グラフト重合体 (ゴム) (ここで、その重合体の基材は約 57 パーセントのエチレン及び 43 パーセントのプロピレンを含み、約 22,000 の数平均分子量を有し、225 g の潤滑希釈油中、2.9 重量パーセントのマレイン酸無水物が

50

ラフトされている)を、その混合物を窒素ブランケット下に維持しながら、機械的攪拌下で160 に加熱した。所定の温度に達した時点で、160 で更に1時間混合を続けた。

【0138】

5.98 gの量の清浄な3-アミノ-N-(4-アニリノフェニル)-N-イソプロピルブタンアミドを、重合体の油溶液に添加し、窒素下、160 で4時間反応を続けた。5 gのジニルフェノールを共溶媒として添加し、反応混合物を更に1時間攪拌した。次に、誘導されたグラフト重合体を含有する反応混合物を冷却し濾過した。

【0139】

例6

31.25 gの量のマレイン酸無水物グラフト重合体(ゴム)(ここで、その重合体の基材は約57パーセントのエチレン及び43パーセントのプロピレンを含み、約22,000の数平均分子量を有し、88.75 gの潤滑希釈油中、2.9重量パーセントのマレイン酸無水物がグラフトされている)を、その混合物を窒素ブランケット下に維持しながら、機械的攪拌下で160 に加熱した。所定の温度に達した時点で、160 で更に1時間混合を続けた。

【0140】

2.88 gの量の清浄な3-アミノ-N-(4-アニリノフェニル)-ブタンアミドを、重合体のオイル溶液に添加し、窒素雰囲気下、160 で4時間反応を続けた。12 gのジニルフェノールを共溶媒として添加し、反応混合物を更に1時間攪拌した。次に、誘導されたグラフト重合体を含有する反応混合物を冷却し濾過した。

【0141】

酸化試験

圧力差走査熱量測定試験(Pressure Differential Scanning Calorimetry Test)

P D S C 配合

自動車オイル配合(表1の記述を参照)中での添加剤の有効性を試験し、同じ配合で何らかのジアルキルジチオリン酸亜鉛(ZDDP)を添加したものと添加しないもので比較した。

【0142】

10

20

表 1

SAE 10W-30自動車オイル配合 (基本ブレンド)

	<u>重量%</u>
ソルベントニュートラル100	残量
ソルベントニュートラル150	5.2
スクシンイミド分散剤	4
過剰塩基スルホン酸カルシウム清浄剤	1.3
防錆剤/腐食防止剤	0.3
酸化防止剤	0.0
流動点降下剤	0.1
OCP VI向上剤	5.5
ZDDP	Y
例 x	Z

10

20

【0143】

表 2

添加剤濃度

例	明細	Y (ZDDP、重量%)	Z (例、重量%)
例 7	基本ブレンド*+ZDDP	1	0
例 8	基本ブレンド*+ZDDP	2	0
例 9	基本ブレンド*+例 1	0	0.03
例10	基本ブレンド*+ZDDP+例 1	1	0.015
例11	基本ブレンド*+例 2	0	0.03
例12	基本ブレンド*+ZDDP+例 2	1	0.015
例13	基本ブレンド*+例 3	0	0.03
例14	基本ブレンド*+ZDDP+例 3	1	0.015
例15	基本ブレンド*+例 4	0	2
例16	基本ブレンド*+ZDDP+例 4	1	1
例17	基本ブレンド*+例 5	0	2
例18	基本ブレンド*+ZDDP+例 5	1	1
例19	基本ブレンド*+例 6	0	2
例20	基本ブレンド*+ZDDP+例 6	1	1

*注： 基本ブレンドについては表 1 の配合を参照。

【 0 1 4 4 】

新規反応生成物の酸化防止性を、圧力差走査熱量測定 (P D S C) 試験において求めた。P D S C 条件を表 3 に示す。表 4 の P D S C データは、各ブレンドの酸化誘導時間 (oxidation induction time (OIT)) の尺度である。全ての配合を窒素雰囲気下、65 で 15 分間ブレンドした。P D S C 法では、鋼製の圧力容器が採用される。触媒はナフテン酸鉄から得られる油性鉄である。実験開始時点で P D S C セルを最初に、表 3 に示された等温点 (isothermal temperature) になるまで 40 / 分の速度で加熱する。試料がその等温点に達する時間からエンタルピー変化が観察されるまでの時間から、この誘導時間を測定する。酸化誘導時間が長い程、その油の酸化安定性はより良好である。使用された P D S C 装置は、Mettler - Toledo 社製の Mettler DSC 27HP である。この試験の再現性は、OIT が 100 分未満に対して、信頼性 95% で ± 2.5 分である。各データポイントは、1 つの試験ブレンドについて 2 回の実験の平均である。ZDDP 又は DCA - AO を含有しない表 1 の配合に対するベースライン結果は、175 の試験温度に達するより前に油が酸化するため求められなかった。

【 0 1 4 5 】

表 3

PDSC試験パラメーター

試験	PDSC
温度	175℃
O ₂ ガス圧	500psi
セル流速	100ml/分
触媒	50ppm鉄
試料ホルダー	開放アルミニウムパン
試料サイズ	3mg
誘導期間	エンタルピー変化

10

【0146】

表 4

PDSCの結果

20

例	OIT (分)	例	OIT (分)
例 7	8.84	例 14	11.26
例 8	15.60	例 15	2.83
例 9	1.86	例 16	13.35
例 10	15.2	例 17	3.75
例 11	2.7	例 18	19.08
例 12	14.33	例 19	2.59
例 13	1.88	例 20	14.94

30

【0147】

上記データから、これらの新規反応生成物を添加すると、表1の基本ブレンドのOITが改善されることが分かる。例18において見られるように、新規反応生成物をZDDPと併用すると、本反応生成物とZDDPの間の相乗効果により性能が著しく上昇する。

【0148】

デポジット制御試験

40

熱酸化エンジンオイル・シミュレーション試験 (TEOST)

TEOST配合

自動車オイル配合(表5の記述を参照)における添加剤の有効性を試験し、同一配合と比較した。

【0149】

表 5

SAE 10W-30自動車オイル配合（基本ブレンド）

	重量%
ソルベントニュートラル100	残量
過剰塩基スルホン酸カルシウム清浄剤	1.3
防錆剤／腐食防止剤	0.75
酸化防止剤	0.5
流動点降下剤	0.1
OCP VI改良剤	5.5
ZDDP	0.8
例 x	2.5

10

【0150】

熱酸化エンジンオイル・シミュレーション試験（TEOST）において新規反応生成物のデポジット制御性を求めた。自動車エンジンオイルによって形成されるデポジットの量を求めるためにこの試験を用い、そして、試験の厳密性を上げるために、ASTM試験D6335-98の代わりに、サイクル数（number of cycles）を増して実施した。

20

【0151】

この試験において、ナフテン酸第二鉄を含有し、亜酸化窒素と湿った空気に接触させたエンジンオイル試料を、100にて、定められた流速で、秤量したデポジット付着用の棒（depositor rod）を通過させてポンプ供給した。この棒を、200から480までを9.5分の温度サイクルで抵抗的に（resistively）加熱する。全てのサイクルが完了した時点で、この棒からオイル残分を濯ぎ落して乾燥させグロス質量（gross mass）を得る。オイル試料を系からフラッシュ（flush）させ、秤量したフィルターを通過させる。この棒とフィルター上のデポジットの質量が合計デポジット質量である。ミリグラム単位の合計デポジット質量として性能を求めると、結果は典型的には10から100の間になる。参照値に比べてこの数字が低いほどオイル配合の性能はより良好である。表6に実施したTEOSTに対するパラメーターを示す。鉱油試料（実施例4、5及び6）中におけるグラフト及び誘導されたポリマー混合物に対する結果を表7に示す。これらは2つの別々のブレンドについての2回の実験の平均である。

30

【0152】

表 6

TEOSTパラメーター

条件	設定
反応器温度	100℃
温度サイクル	200-400℃
サイクル数	25
サイクル時間	9.5分
オイル流速	0.45ml/分
オイル容積	116ml
N ₂ O/湿り空気流速	3.5ml/分
触媒 (ナフテン酸鉄)	100ppm

10

【0153】

表 7

TEOSTの結果

例	明細	デポジット (mg)	デポジット減少率
			(%)
例 2 1	基本ブレンド**	59.8	—
例 2 2	基本ブレンド**+例 4	26.5	55.7
例 2 3	基本ブレンド**+例 5	29.2	51.1
例 2 4	基本ブレンド**+例 6	36.7	38.6

**注：基本ブレンドについては表 5 の配合を参照。

20

30

【0154】

上記データから、これらの新規反応生成物を添加すると、基本ブレンド配合の合計デポジット質量が低減することが分かる。例えば、基本ブレンドに例 4 を添加すると、デポジットの生成が 55 パーセントより多く減少する。

【0155】

体積粘性率の制御

グラフト及び誘導されたポリマーの油溶液の高い体積粘性率の低下が、共重合体と共に少量の上記共溶媒を混合することによって達成される。一般に、濃縮物の全重量に対して約 5 から 50 重量パーセントのグラフト及び誘導されたポリマーを溶解して含有し、そして約 0.1 から 1.5 重量パーセントの共溶媒を含有する、グラフト及び誘導されたポリマーの油濃縮物は、濃縮物混合物に対して実質的に改良された流れ (flow) 特性又は流体 (fluid) 特性を示すであろう。濃縮物混合物中の共溶媒の好ましい量は、濃縮物の全重量に対して約 0.5 から 8 重量パーセントの範囲、最も好ましい共溶媒の濃度は、約 2 から 5 重量パーセントの範囲の量である。効果的で好適な量の共溶媒を、最終のグラフト及び誘導されたポリマー又は共重合体の濃縮物に混合することによって、流動可能な濃縮物が得られる。好ましい共溶媒は、アルキル、ジアルキル又は混合ジアルキルのフェノールであり、ここで各アルキル基は、例えば、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、オクタデシル、ノナデシル、エイコシル、ウンエイコシル、ドエイコシル又は

40

50

それらの混合物のような、6個から22個の炭素原子のアルキルから成るグループから選ばれる。最も好ましいジアルキルフェノールはジニルフェノールである。

【0156】

代替法として、誘導された化合物とグラフトされたポリマーの間の反応より前に、誘導された化合物と共に共溶媒を採用することによって流動可能な油濃縮物が調製されうる。誘導反応 (derivatization reaction) が完了した後は、グラフト及び誘導されたポリマーの実質的に改良された流動可能な油濃縮物という結果が得られるであろう。

【0157】

例25

34.5gのマレイン酸無水物グラフト重合体(ゴム)(ここで、その重合体の基材は約57パーセントのエチレン及び43パーセントのプロピレンを含み、約30,200の数平均分子量を有し、103.5gの潤滑希釈油中、3.4重量パーセントのマレイン酸無水物がグラフトされている)を、その混合物を窒素ブランケット下に維持しながら、機械的攪拌下で160℃に加熱した。所定の温度に達した時点で、160℃で更に1時間混合を続けた。

10

【0158】

3.22gの量の清浄な3-アミノ-N-(4-アニリノフェニル)-ブタンアミドを、重合体のオイル溶液に添加し、窒素下、160℃で4時間反応を続けた。次に、反応混合物の100℃での動粘度を測定したところ、11,000cStであることが分かった。

【0159】

共溶媒としてジニルフェノール(5.6g)を添加し、反応混合物を更に1時間攪拌した。次に、誘導されたグラフト重合体を含有する反応混合物を冷却し濾過した。再び、この反応混合物の100℃での動粘度を測定したところ、4200cStであることが分かった。

20

【0160】

本発明の好ましい実施形態を特に参照しながら本発明を詳細に記載したが、本発明の本質と範囲内で変形と修正が実施できることを理解すべきである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 1 0 M 137/10 (2006.01) C 1 0 M 137/10 A
C 1 0 N 10/04 (2006.01) C 1 0 N 10:04
C 1 0 N 30/10 (2006.01) C 1 0 N 30:10
C 1 0 N 40/25 (2006.01) C 1 0 N 40:25

(72)発明者 ナレスニク、セオドア、イー
アメリカ合衆国 ニューヨーク、ホープウェル ジャンクション、 ピー、オー、ボックス 6

(72)発明者 デュイック、カール、ジェイ
アメリカ合衆国 コネチカット、ウォーターベリー、 フォレスト リッジ ロード 150

審査官 木村 敏康

(56)参考文献 特開平05 - 112791 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10M 133/16