

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5096686号
(P5096686)

(45) 発行日 平成24年12月12日 (2012.12.12)

(24) 登録日 平成24年9月28日 (2012.9.28)

(51) Int.Cl.

F I

C 1 O M 159/12	(2006.01)	C 1 O M 159/12
C 1 O M 129/92	(2006.01)	C 1 O M 129/92
C 1 O M 133/12	(2006.01)	C 1 O M 133/12
C 1 O N 30/04	(2006.01)	C 1 O N 30:04
C 1 O N 30/06	(2006.01)	C 1 O N 30:06

請求項の数 21 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-95871 (P2006-95871)
(22) 出願日	平成18年3月30日 (2006.3.30)
(65) 公開番号	特開2006-283026 (P2006-283026A)
(43) 公開日	平成18年10月19日 (2006.10.19)
審査請求日	平成21年3月27日 (2009.3.27)
(31) 優先権主張番号	11/096679
(32) 優先日	平成17年3月31日 (2005.3.31)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(73) 特許権者	598037547 シェブロン・オロナイト・カンパニー・エルエルシー アメリカ合衆国、カリフォルニア州 94583、サン・ラモン、ボリンジャー・キャニオン・ロード 6001
(74) 代理人	100074675 弁理士 柳川 泰男
(72) 発明者	ケネス・デイル・ネルソン アメリカ合衆国、カリフォルニア州 94558、ナパ、マウント・ヴィーダー・ロード 3642

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 縮合環芳香族アミン系の潤滑剤用摩耗酸化防止剤

(57) 【特許請求の範囲】

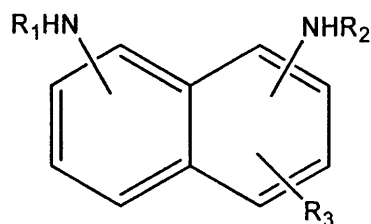
【請求項 1】

下記の成分からなる混合物を反応させることにより製造された組成物：

(a) アルキル又はアルケニル置換基の平均分子量が450乃至5000であるアルキル又はアルケニルコハク酸誘導体、および

(b) 下記式のジアミノナフチル化合物：

【化 1】



10

(式中、 R_1 および R_2 は独立に、水素および C_{1-10} アルキルからなる群より選ばれ、そして R_3 は水素、ヒドロキシル、 C_{1-6} アルキルまたは C_{1-6} アルコキシである)ただし、(a)と(b)とのモル比は1：1.5乃至1：3である。

【請求項 2】

20

アルキル又はアルケニル置換基の平均分子量が 4 5 0 乃至 2 5 0 0 である請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

アルキル又はアルケニル置換基の平均分子量が 5 5 0 乃至 1 3 0 0 である請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

アルキル又はアルケニルコハク酸誘導体が、不飽和酸性試薬とポリアルキレンとを強酸の存在下で反応させることにより製造されたものである請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

ポリアルキレンが、当初はメチレン異性体を 5 0 % 以上含むが、不飽和酸性試薬との反応の前に強酸で処理されて 5 0 % 以下のポリアルキレンがメチルビニリデン末端基を有するようにされたものである請求項 4 に記載の組成物。

10

【請求項 6】

ポリアルキレンがポリイソブチレンである請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 7】

アルケニルコハク酸誘導体が、無水マレイン酸と M_n が 4 5 0 乃至 3 0 0 0 のポリイソブチレンとの熱反応により製造されたものである請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 8】

R_1 が水素である請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 9】

R_2 が水素である請求項 8 に記載の組成物。

20

【請求項 10】

R_3 が水素である請求項 9 に記載の組成物。

【請求項 11】

ジアミノナフチル化合物が、ナフタレン - 1, 5 - ジアミン、ナフタレン - 1, 6 - ジアミン、ナフタレン - 1, 7 - ジアミンおよびナフタレン - 1, 8 - ジアミンからなる群より選ばれる請求項 9 に記載の組成物。

【請求項 12】

ジアミノナフチル化合物が、ナフタレン - 2, 6 - ジアミンおよびナフタレン - 2, 7 - ジアミンからなる群より選ばれる請求項 9 に記載の組成物。

30

【請求項 13】

R_3 が、ヒドロキシル、 C_{1-6} アルキルまたは C_{1-6} アルコキシである請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 14】

R_3 が、水素または C_{1-6} アルキルである請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 15】

(a) と (b) とのモル比が、1 : 1 . 7 乃至 1 : 2 . 5 である請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 16】

(a) と (b) とのモル比が、1 : 2 である請求項 15 に記載の組成物。

40

【請求項 17】

該混合物をさらにモリブデン化合物またはホウ素化合物から選ばれた酸性試薬と反応させることを含む請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 18】

下記の成分を含む潤滑油組成物：

1) 潤滑粘度の油、および

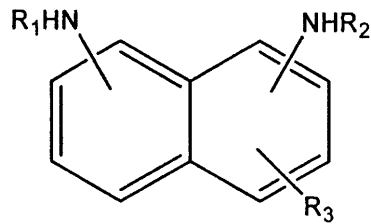
2) 下記の成分を反応させる方法により製造された多機能生成物：

(a) アルキル又はアルケニル置換基の平均分子量が 4 5 0 乃至 5 0 0 0 であるアルキル又はアルケニルコハク酸誘導体、および

(b) 下記式のジアミノナフチル化合物：

50

【化 2】



(式中、 R_1 および R_2 は独立に水素および C_{1-10} アルキルからなる群より選ばれ、そして R_3 は水素、ヒドロキシル、 C_{1-6} アルキルまたは C_{1-6} アルコキシである)

ただし、(a)と(b)とのモル比は1 : 1.5乃至1 : 3である。

【請求項 19】

組成物の全質量に基づき0.01乃至10質量%の多機能生成物を含む請求項18に記載の潤滑油組成物。

【請求項 20】

組成物が、組成物の全質量に基づき0.5乃至5質量%の多機能生成物を含む請求項19に記載の潤滑油組成物。

【請求項 21】

さらに、下記の成分を含む請求項20に記載の潤滑油組成物：

- 3) 無灰分酸剤、
- 4) 清浄剤、
- 5) 金属ジアルキルジチオリン酸塩。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、潤滑油組成物に使用したときに、酸化防止剤および/または耐摩耗性添加剤および/またはスス分散剤として作用することができる多機能添加剤に関するものである。

【背景技術】

【0002】

アミンと種々のカルボン酸アシル化剤との反応生成物が知られている。これらの誘導体は潤滑油添加剤として、特に分散剤として有用である。普通の分散剤は一般に耐摩耗性または抗酸化性の効果を与えず、よって通常は多機能添加剤と呼ばれることがない。

【0003】

近年、自動車からの排出物を低減する必要性から、新しい触媒技術が使用されてきている。この新技術は、従来の潤滑剤に存在する添加剤の構成成分、例えば硫黄やリンに敏感である。これらの構成成分は、従来の摩耗防止剤および酸化防止剤を使用する場合に潤滑油に導入される。金属と金属がすり合うような重荷重下で作動する機械または機関の金属表面では、過度の摩耗または腐食が進行することがある。往々にして金属表面を保護する潤滑剤は、そのような重荷重下では劣化し、その結果、金属と金属の接触点で摩耗を防止できない。従って、機械または機関の性能が悪くなり、更に悪化すると、機械または機関が全く作動しなくなってしまう。

【0004】

従って、硫黄またはリンの含量が低いか、あるいは全く含有しない耐摩耗性添加剤および酸化防止剤が必要とされている。特に必要なのは、摩耗と酸化と分散性を組み合わせた添加剤のような多機能添加剤を製造し、確認することである。

【0005】

特許文献1には、潤滑剤、および(1)遊離基反応開始剤の存在下でオレフィンと無水

10

20

30

40

50

マレイン酸とを反応させて製造したヘテロ重合体と(2)第一級アリールアミンとを化学量論量で反応させて製造したポリイミドを含む潤滑油組成物が開示されている。

【0006】

特許文献2には、アルケニルコハク酸又は無水物をまず二芳香族アミンと反応させ、次にアルカノールアミンと反応させて製造した反応生成物が開示されている。同様に特許文献3には、アルケニルコハク酸化合物をアリールアミンおよびヒンダードアルコールと反応させて製造した反応生成物が開示されている。

【0007】

特許文献4には、不飽和酸性反応体と、得られる共重合体が潤滑油に可溶性となるように十分な数の炭素原子を持ち、かつ鎖中に炭素原子2個当たり少なくとも約1個の分枝を持つ高分子量アルキルビニリデンオレフィンとの共重合体が開示されている。

10

【0008】

特許文献5には、ポリブテンなどのポリアルケンとマレイン酸またはフマル酸などの二塩基カルボン酸反応体とから誘導したカルボン酸アシル化剤の使用が開示されている。アシル化剤の特徴は更に、その構造内に、各当量のポリアルケンに対して二塩基カルボン酸反応体から誘導した基が少なくとも1.3個存在することにある。次いで更にアシル化剤をポリアミンまたはポリオールと反応させて、潤滑剤添加剤としてあるいは他の様々な化合物を用いて後処理に付す中間体として有用な誘導体を生成させる。

【0009】

特許文献6には、アミノグアニジンと炭化水素置換コハク酸又は無水物とを、コハク酸化合物モル当りアミノグアニジン約0.4乃至約1.2モルのモル比にて反応させて製造した分散剤が開示されている。

20

【0010】

【特許文献1】米国特許第3714045号明細書

【特許文献2】米国特許第4522736号明細書

【特許文献3】米国特許第4895549号明細書

【特許文献4】米国特許第5112507号明細書

【特許文献5】米国特許第4234435号明細書

【特許文献6】米国特許第5454962号明細書

【発明の開示】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は部分的には、潤滑油に用られて分散剤、酸化防止剤および(無硫黄無リン)摩耗防止剤として作用することができる多機能添加剤に関する。多機能生成物は、アルキル又はアルケニルコハク酸誘導体と縮合環芳香族ジアミンとを、ジアミン分の充填モル比を化学量論量より多くして反応条件下で反応させることにより製造され、それにより多機能潤滑剤添加剤が得られる。

【課題を解決するための手段】

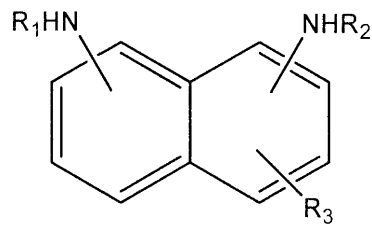
【0012】

つまり、(a)アルキル又はアルケニル置換基の平均分子量が450乃至5000であるアルキル又はアルケニルコハク酸誘導体、および(b)下記I式のジアミノナフチル化合物からなる混合物を反応条件下で反応させることにより、組成物が製造される：

40

【0013】

【化 1】



I 式

10

【 0 0 1 4 】

式中、 R_1 および R_2 は独立に水素および C_{1-10} アルキルからなる群より選ばれ、そして R_3 は水素、ヒドロキシル、 C_{1-6} アルキルまたは C_{1-6} アルコキシである。ただし、(a)と(b)とのモル比は約1:1.5乃至約1:3である。

【 0 0 1 5 】

上記のようにして製造された多機能生成物は、その意図する使用態様に応じて潤滑粘度の油に有効量で添加することができる。これらの潤滑油組成物は、多機能生成物を、組成物の全質量に基づき一般に約0.01乃至10質量%、より好ましくは約0.5乃至5質量%含んでいる。別の観点では、本発明は、多機能生成物並びに他の添加剤、例えば分散剤、清浄剤、耐摩耗性添加剤、酸化防止剤等を含む潤滑油濃縮配合物および配合潤滑油組成物に関する。

20

【発明の効果】

【 0 0 1 6 】

数ある要因のうちでも、本発明は、アルキル又はアルケニルコハク酸誘導体を実質的に過剰のジアミノナフチル化合物と反応条件下で反応させて生成したある種の化合物が、潤滑油配合物に耐摩耗性、酸化防止性および分散性を付与するのに有用な多機能生成物になるという発見に基づいている。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 7 】

〔定義〕

30

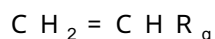
以下の用語は、本明細書で使用するとき、特に断わらない限りは以下の意味を有する。

【 0 0 1 8 】

M_n は、重合体の数平均分子量を意味する。

【 0 0 1 9 】

「1-オレフィン」は、1位に二重結合を持つ一置換オレフィンを意味する。アルファ-オレフィンとも呼ばれ、次のような構造を有する：



(ただし、 R_q はオレフィン分子の残部である)。

【 0 0 2 0 】

「全塩基価」又は「TBN」は、試料1グラムにおけるKOHのミリグラムと等価な塩基の量を意味する。従って、TBN価が高いほど、生成物のアルカリ性が強く、よってアルカリ性保有度が高いことを反映している。試料のTBNは、ASTM試験D2896または他の同等の方法により決定することができる。

40

【 0 0 2 1 】

「SAP」は、ケン化価を意味し、試料グラム当りのKOHのミリグラムで記され、試料1グラムにおける酸基の量の測定値である。SAPは、ASTM D94に記載された方法または他の同等の方法により決定することができる。

【 0 0 2 2 】

「TAN」は、全酸価を意味し、試料1グラムにおけるKOHのミリグラムと等価な酸の量を意味する。TANは、ASTM D664に記載された方法または他の同等の方法

50

により決定することができる。

【 0 0 2 3 】

「コハク酸比」又は「コハク酸化比」は、米国特許第 5 3 3 4 3 2 1 号の第 5 及び 6 欄に示された方法および数式に従って算出される比を意味し、その内容も参照内容として本明細書の記載とする。計算値は、アルケニル又はアルキルコハク酸無水物におけるアルケニル又はアルキル鎖当りのコハク酸基の平均数を表していると言える。

【 0 0 2 4 】

[合成]

本発明の多機能化合物は、(a) アルケニル又はアルキルコハク酸誘導体を、実質的に化学量論量より過剰の (b) I 式のジアミノナフチル化合物と反応条件下にて接触させることにより製造することができる。一般に、生成した多機能化合物は生成物の混合物であり、所望により公知の分離技術で個々の生成物に分離することが可能である。

【 0 0 2 5 】

一般に上記の方法は、アルケニル又はアルキルコハク酸誘導体を約 1 . 5 乃至約 3 . 0 モル当量のジアミノナフチル化合物と接触させることにより行われる。好ましいモル比は、約 1 モルのアルケニル又はアルキルコハク酸誘導体に対して約 1 . 7 乃至 2 . 5 モルのジアミノナフチル化合物であり、特に好ましいのは約 1 : 2 の比である。この反応を行う際に、一般的には、まずアルケニル又はアルキルコハク酸誘導体、および任意に何等かの不飽和酸性試薬共重合体を一緒に添加または製造し、次いでジアミノナフチル部を添加することが好適であることが判明している。反応は不活性有機溶媒又は希釈剤中で行うことが望ましい。最適な溶媒は、その共重合体によって異なるが、文献または日常実験から決定することができ、例えばニュートラル油や $C_9 \sim C_{11}$ 芳香族溶媒の混合物は許容可能な溶媒である。

【 0 0 2 6 】

反応は、一般に約 6 0 乃至 1 8 0 、好ましくは 1 1 0 乃至約 1 5 0 の範囲の温度で、約 1 乃至 1 0 時間、好ましくは 4 乃至 6 時間かけて行われる。一般に反応は、ほぼ大気圧で行われるが、所望とする反応温度および反応体や溶媒の沸点に応じて、それより高いかまたは低い圧力も使用することができる。

【 0 0 2 7 】

反応系内に存在するか、あるいは当該反応で発生した水は、反応過程で共沸または蒸留により反応系から取り除くことが好ましい。反応が完了した後、反応系を高温（一般には 1 0 0 乃至 2 5 0 ）および減圧でストリップして、生成物中に存在しうる如何なる揮発性成分も取り除くことができる。

【 0 0 2 8 】

[アルケニル又はアルキルコハク酸誘導体]

アルケニル置換コハク酸無水物は、分散剤として使用されている。そのようなアルケニル置換コハク酸無水物は、二つの異なる方法、「エン化学法」（例えば、米国特許第 3 3 6 1 6 7 3 号参照）とここでは呼ばれる熱的方法、および塩素化法（例えば、米国特許第 3 1 7 2 8 9 2 号参照）により製造される。熱的方法で生成したポリイソブテニルコハク酸無水物（「PIBSA」）は、生成物中に二重結合を含んでいることに特徴がある。塩素化法による PIBSA は、生成物中に二重結合、無水コハク酸の環以外の環および/または塩素を含む単量体とみなされている。J. ウェイル(J. Weill)及び B. シリオン(B. Sillion)著、「塩素化ポリイソブテンと無水マレイン酸の反応：ジクロロマレイン酸無水物による触媒メカニズム」、レビュー・ド・ランスティチャー・フランセ・デュ・ペトロール(Revue de l'Institut Francais du Petrole)、第 4 0 巻、第 1 号、p . 7 7 8 9 (1 9 8 5 年 1 - 2 月) に記載がある。そのような組成物としては、一対一単量体付加物（例えば、米国特許第 3 2 1 9 6 6 6 号および第 3 3 8 1 0 2 2 号に記載がある）、並びにポリアルケニル誘導置換基当りコハク酸基が少なくとも 1 . 3 個付加したポリアルケニル誘導置換基を持つ付加物（例えば、米国特許第 4 2 3 4 4 3 5 号（マインハート）に記載がある）を挙げることができる。PIBSA は、コハク酸イミド、スクシネート、コハク酸

エステルおよびトリアゾールを含む数種類の市販クランクケース用無灰分散剤に対して、何処にでもある前駆体として有用である。コハク酸イミドの製造では、P I B S A はポリアミンと反応してイミド基、アミド基、イミダゾリン基およびジアミド基を含む構造的に複雑な混合物を形成する。

【 0 0 2 9 】

アルケニルコハク酸誘導体の製造では、ポリアルケンを一不飽和 $C_4 \sim C_{10}$ ジカルボン酸及び／又は無水物及び／又はエステルである不飽和酸性試薬（好ましくは、(a)カルボキシル基がビニルである、すなわち隣接する炭素原子に位置し、そして(b)隣接する炭素原子のうちの少なくとも一方、好ましくは両方が一不飽和部分を形成している）と反応させる。一不飽和カルボン酸反応体の例示としては、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、これらの低級アルキル（例えば $C_1 - C_6$ アルキル）酸エステル；例えばマレイン酸メチル、フマル酸エチル等、モノフェニルマレイン酸無水物などの電子不足オレフィン；モノメチル、ジメチル、モノクロロ、モノブromo、モノフルオロ、ジクロロ及びジフルオロマレイン酸無水物、N - フェニルマレイミドおよび他の置換マレイミド；イソマレイミド；フマル酸、マレイン酸、マレイン酸及びフマル酸水素アルキル、フマル酸及びマレイン酸ジアルキル、フマロニル酸およびマレアン酸；並びにマレオニトリルおよびフマロニトリルがある。

10

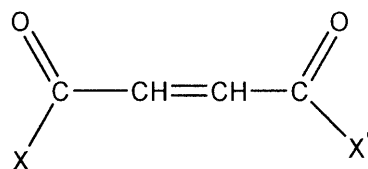
【 0 0 3 0 】

特に好ましい不飽和酸性試薬は、下記一般式のマレイン酸またはフマル酸反応体を意味する：

20

【 0 0 3 1 】

【 化 2 】



【 0 0 3 2 】

30

式中、XとX'のうちの少なくとも一方が、反応してアルコールをエステル化したり、アンモニウムまたはアミンとアミドまたはアミン塩を形成したり、反応性金属または塩基として反応する金属化合物と金属塩を形成したり、あるいはアシル化剤として機能することができる基である限り、XおよびX'は同じであっても異なってもよい。一般にXおよび／またはX'は、-OH、-O-炭化水素基、-OM⁺（ただし、M⁺は1価の金属、アンモニウム又はアミンカチオンを表す）、-NH₂、-Cl、-Brであり、またXおよびX'は一緒に、無水物を形成するような-O-であってもよい。好ましくはXおよびX'は、両カルボン酸官能基がアシル化反応に携わることができる、すなわちコハク酸基の両カルボキシル酸官能基（すなわち、-C(O)Xと-C(O)X'両方）がアシル化反応に携わることができるようなものである。無水マレイン酸は特に好ましい不飽和酸性反応体である。

40

【 0 0 3 3 】

不飽和酸性試薬は適当な条件下でポリアルケンと反応して、一不飽和カルボン酸反応体の一不飽和が飽和になる。ポリアルケニル部は、単一種オレフィンの重合体であってもよいし、あるいは二種以上のオレフィンの共重合体であってもよい。好ましくはポリアルケンはポリブテンであり、より好ましくはポリイソブテンである。ポリアルケンの数平均分子量は約450乃至約5000であり、好ましくは約450乃至約2500であり、より好ましくは500乃至約2300であり、更に好ましくは約550乃至約1300である。本発明の分散剤の正確な分子量範囲が、分散剤を誘導するのに使用する重合体の種類や官能基の数、用いる求核基の種類を含む多数のパラメータに依存するため、分散剤の分子

50

量は、本明細書で使用するときは一般にポリアルケニル部の分子量で表示する。不飽和酸性試薬とポリアルケンのモル比は少なくとも1：1であることが好ましい。より好ましくは、そのモル比は1：1乃至4：1である。不飽和酸性試薬の供給時間は0.4乃至1.2時間であることが好ましい。ポリアルケニル誘導体が形成される反応時間は2乃至6時間であることが好ましい。

【0034】

無水マレイン酸および他のコハク酸誘導体と反応するのに適したポリオレフィン重合体としては、 $C_2 \sim C_5$ モノオレフィン、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンおよびペンテンを主要量で含む重合体が挙げられる。重合体は、ポリイソブチレンなどの単独重合体であってもよいし、また二種以上のそのようなオレフィンの共重合体、例えばエチレンとプロピレンやブチレン、イソブチレン等の共重合体であってもよい。その他の共重合体としては、少量の共重合体単量体（例えば1乃至20モル%）が $C_4 \sim C_8$ 非共役ジオレフィンであるようなもの、例えばイソブチレンとブタジエンの共重合体、またはエチレンとプロピレンと1,4-ヘキサジエンの三元共重合体等が挙げられる。

【0035】

無水マレイン酸と反応するオレフィン重合体の特に好ましい部類はポリブテンからなり、1-ブテン、2-ブテンおよびイソブテンの一種以上の重合により製造される。特に望ましいのは、イソブテンから誘導された単位を実質的に一定の割合で含むポリブテンである。ポリブテンは少量のブタジエンを含んでいてもよく、重合体内に組み込まれていても、いなくてもよい。これらポリブテンは、当該技術者にはよく知られた容易に入手できる市販物質である。そのような物質の製造を説明する方法の例は、例えば米国特許第3215707号、第3231587号、第3515669号、第3579450号、第3912764号及び第4605808号に記載されており、それらの内容も好適なポリブテンの開示の参照内容として本明細書の記載とする。

【0036】

本発明の分散剤の製造に用いられる他の好適な炭化水素および重合体としては、単独重合体、共重合体または低分子量炭化水素が挙げられる。そのような重合体の一群は、エチレンおよび/または一般式 $H_2C = CHR_a$ （式中、 R_a は炭素原子数1～26の直鎖または分枝鎖アルキル基である）を有する少なくとも一種の $C_3 \sim C_{28}$ アルファ-オレフィンの重合体からなり、重合体は炭素-炭素不飽和、好ましくは多量の末端エテニリデン不飽和を含んでいる。好ましくはそのような重合体は、エチレンと少なくとも一種の上記式（式中、 R_a は炭素原子数1～18のアルキル、より好ましくは炭素原子数1～8、更に好ましくは炭素原子数1～2のアルキルである）を有するアルファ-オレフィンとの共重合体からなる。従って、使用できるアルファ-オレフィン単量体およびモノマーとしては例えば、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、4-メチルペンテン-1、デセン-1、ドデセン-1、トリデセン-1、テトラデセン-1、ペンタデセン-1、ヘキサデセン-1、ヘプタデセン-1、オクタデセン-1、ノナデセン-1、およびそれらの混合物（例えば、プロピレンとブテン-1の混合物等）を挙げることができる。そのような重合体の例示としては、プロピレン単独重合体、ブテン-1単独重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、プロピレン-ブテン共重合体等があり、重合体は少なくとも多少の末端及び/又は内部不飽和を含んでいる。好ましい重合体は、エチレンとプロピレンおよびエチレンとブテン-1の不飽和共重合体である。本発明の共重合体は、少量、例えば0.5乃至5モル%の $C_4 \sim C_{18}$ 非共役ジオレフィンモノマーを含んでいてもよい。しかし、本発明の重合体は、アルファ-オレフィン単独重合体、アルファ-オレフィンモノマーの共重合体およびエチレンとアルファ-オレフィンモノマーの共重合体のみからなることが好ましい。本発明に用いられる重合体のエチレンモル含量は、0乃至80%の範囲にあることが好ましく、より好ましくは0乃至60%である。プロピレンおよび/またはブテン-1がエチレンとのモノマーとして用いられるなら、そのような共重合体のエチレン含量は15から50%の間にあることが最も好ましい、ただし、それより多いか少ないエチレン含量であってもよい。

【 0 0 3 7 】

これらの重合体は、アルファ - オレフィン単量体、またはアルファ - オレフィン単量体の混合物、またはエチレンと少なくとも一種の $C_3 - C_{28}$ アルファ - オレフィン単量体からなる混合物を、少なくとも一種のメタロセン（例えば、シクロペンタジエニル - 遷移金属化合物）とアルモキサン化合物からなる触媒系の存在下で重合させることにより製造することができる。この方法を使用すると、95%かそれ以上の重合体鎖が末端エテニリデン型不飽和を有する重合体にする事ができる。これらの末端不飽和共重合体は、公知のメタロセン化学により製造することができ、また米国特許第5498809号、第5663130号、第5705577号、第5814715号、第6022929号及び第6030930号に記載されているようにしても製造することができる。また、エチレンとアルファオレフィンの混合物から、欧州特許第EP440507A2号および米国特許第5652202号に記載されているようなメタロセン / アルモキサン触媒を用いて製造された共重合体も使用できる。

10

【 0 0 3 8 】

別の有用な部類の重合体としては、イソブテンおよびスチレン等のカチオン重合により製造された重合体がある。この部類の一般的な重合体としては、ブテン含量が約35乃至約75質量%で、イソブテン含量が約30乃至約60質量%の C_4 精製留分を、米国特許第4952739号明細書などで当該分野で開示されている三塩化アルミニウムまたは三フッ化ホウ素などのルイス酸触媒の存在下で、重合させて得られたポリイソブテンが挙げられる。

20

【 0 0 3 9 】

ポリイソブチレンは、ブテン留分から（例えば $AlCl_3$ または BF_3 触媒を用いて）カチオン重合により容易に製造できるゆえに、本発明の最も好ましい骨格である。そのようなポリイソブチレンは一般に、残留不飽和基を重合鎖に沿って重合鎖当りエチレン二重結合約1個の量で含んでいる。好ましい態様では、純粋なイソブチレン留分から製造されたポリイソブチレンを使用して、末端ビニリデンオレフィンを持つ反応性イソブチレン重合体が製造される。これらの重合体は、末端ビニリデン含量又はメチルビニリデン含量が好ましくは少なくとも65%、例えば70%、より好ましくは少なくとも80%、最も好ましくは少なくとも85%である高反応性ポリイソブチレン（HR-PIB）と呼ばれる。そのような重合体の製造については、例えば米国特許第4152499号明細書に記載されている。HR-PIBは公知であり、またHR-PIBは商品名グリッソパル（Glissopal、BASF社製）およびウルトラビス（Ultravis、BP-アモコ（BP-Amoco）社製）として市販されている。

30

【 0 0 4 0 】

特に好ましいのは、当初はメチルビニリデン異性体を約50%以上含むポリアルケンであるが、不飽和酸性試薬との熱反応前に強酸で処理することにより50%以下のポリアルケンがメチルビニリデン末端基を持つようにしたポリアルケンの使用である。強酸とは、本明細書で使用するとき pK_a が約4以下の酸を意味する。強酸は、油溶性の有機強酸であることが好ましいが、非有機強酸であっても作用する（例えば、 HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 、 HF 等）。より好ましくは、強酸はスルホン酸である。更に好ましくは、スルホン酸はアルキルアリアルスルホン酸である。最も好ましくは、該アルキルアリアルスルホン酸のアルキル基の炭素原子数は4～30である。一般にスルホン酸は、ポリアルケンの全質量に基づき0.0025%乃至1%の範囲の量で存在する。

40

【 0 0 4 1 】

ポリオレフィンと無水マレイン酸の熱反応についてはよく知られていて、例えば米国特許第3361673号明細書に記載されている。塩素化ポリオレフィンと無水マレイン酸の反応で特徴付けられる塩素化法はあまり望ましくないが、それもよく知られていて、例えば米国特許第3172189号明細書に記載されている。熱的方法および塩素化法の種々の改良もよく知られていて、その幾つかは米国特許第4388471号、第4450281号、第3018250号及び第3024195号の各明細書に記載されている。アル

50

ケニルコハク酸無水物を製造する遊離基法については、例えば米国特許第5286799号及び第5319030号の各明細書に記載されている。また、米国特許第4152499号及び第5241003号および欧州特許出願公開第EP0355895号の各明細書に記載されているように、高メチルビニリデンポリイソブテンと不飽和コハク酸誘導体の反応により製造されたアルケニルコハク酸無水物も望ましい。上記の特許文献の記載内容も全て参照内容として本明細書の記載とする。

【0042】

アルケニル又はアルキルコハク酸誘導体も、いわゆる高反応性又は高メチルビニリデンポリアルキレン、最も普通にはポリイソブテン、例えば米国特許第4152499号、第5071919号、第5137980号、第5286823号、第5254649号；国際公開第WO9324539-A1号、第WO9310063-A1号；および欧州特許出願公開第0355895-A号、第0565285A号及び第0587381A号の各明細書に記載されているものを用いて製造することができ、それらの記載内容も全て参照内容として本明細書の記載とする。他のポリアルケンも、例えば独国特許出願公開第DE4313088A1号明細書に記載されているようなメタロセン触媒を用いて製造されたポリアルケンも含めて使用することができる。

【0043】

計算により得られるコハク酸比が約1.0:1乃至2.5:1、好ましくは約1.0:1乃至1.5:1であるアルキル又はアルケニルコハク酸誘導体を、本発明の方法に使用することができる。より好ましくは、アルキル又はアルケニルコハク酸誘導体のコハク酸化の比率は約1.0:1乃至1.2:1である。最も好ましくは、アルキル又はアルケニルコハク酸無水物が使用される。従って、ある観点では熱的方法で製造されたアルケニルコハク酸無水物を使用することが好ましい、というのは、この方法で製造した物質の計算コハク酸化の比率比は一般に1.0乃至1.2であり、また合成に塩素を使用しないために生成物には基本的に塩素が含まれないからである。

【0044】

アルケニル又はアルキルコハク酸誘導体の特に好ましい製造方法は、ポリアルケンを不飽和酸性試薬と高温で強酸を存在させて熱的に反応させることである。高い変換を達成するには、反応温度でポリアルケン、不飽和酸性試薬および強酸を接触させることにより反応を行うことが好ましい。反応は、一般に約140乃至280、好ましくは150乃至170の範囲の温度で、約1乃至10時間、好ましくは4乃至6時間かけて行う。反応は一般にほぼ大気圧で行うが、所望の反応温度および反応体又は溶媒の沸点によってそれより高いか低い圧力も使用することができる。あるいは、圧力は過圧であってもよく、この観点では180乃至240の範囲で反応を行うことが好ましい。強酸の存在によってポリアルケンの変換%の増加がもたらされる。強酸の存在はまた、少ない不溶性樹脂、少ない可溶性樹脂および低いコハク酸比ももたらす。しかし、これは、MA供給時間、不飽和酸性試薬とポリアルケンのモル比(CMR)、反応時間および反応温度など他の反応条件にも依存している。

【0045】

強酸は、ポリアルケンの末端基二重結合の異性化をもたらす。これは特に、不飽和酸性試薬の不在下で確認されている。例えば、ポリアルケンの末端基構成が殆どメチルビニリデン異性体からなる場合には、ポリアルケンの強酸処理によってメチルビニリデン異性体は三置換異性体や四置換異性体、構造がまだ未定の他の異性体に異性化されることになる。この異性化は、反応時間、温度および強酸の濃度に依存している。ポリアルケンと不飽和酸性試薬の混合物に強酸が添加されるならば、ポリアルケンの異性化およびポリアルケンの変換%の増加が得られる。さらに、ポリアルケンの二量化、ポリアルキレン誘導体の二重結合の異性化など他の副反応も起こりうる。この反応を行う際には往々にして、最初にポリアルケンと強酸を加え、ポリアルケンと強酸とを反応させてポリアルケン中のメチルビニリデン末端基の量を減らし、次にそれを不飽和酸性試薬と反応させることが都合がよい。これが好都合であるのは、一般に、不飽和酸性試薬の添加前にポリアルケンが加熱

されて、通常痕跡量存在する水が取り除かれるからである。この時点で強酸を添加することができ、その結果、バッチサイクル時間が増加することが無い。メチルビニリデン末端基が50%以下（より好ましくは40%以下）のポリアルキレンを生成させるのに充分なように、不飽和酸性試薬の添加前にポリアルケンを経過処理することが好ましい。

【0046】

別の観点では、反応の開始時に強酸、ポリアルケンおよび不飽和酸性試薬を一緒に加える。次に、ポリアルケンのメチルビニリデン末端基の異性化は発生するが不飽和酸性試薬との反応は起こらないように温度を上げる。次いで、メチルビニリデン含量が所望のレベルに達した後、ポリブテンと不飽和酸性試薬との反応が発生し、ポリアルキレン誘導体が生成するように温度を十分に上げる。あるいは、ポリアルケン、強酸および不飽和酸性試薬を全部一緒に加えるか、もしくはポリアルケンと不飽和酸性試薬とを最初に加え、そののち強酸を添加してもよい。その他の選択し得る添加順序も可能である（ポリアルケンと強酸の一部、次に不飽和酸性試薬、次に強酸の残りなど）。可能な添加順序は全て本発明の範囲内に入るとみるべきである。

【0047】

当該分野では知られているように、接触水素添加のような従来の還元条件を使用することにより、ポリアルケニルコハク酸無水物をポリアルキルコハク酸無水物に変換することができる。接触水素添加では、好ましい触媒はパラジウム炭素である。

【0048】

[ジアミノナフチル反応体]

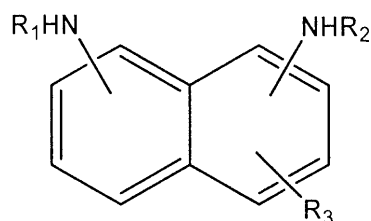
アルキル又はアルケニルコハク酸誘導体を製造した方法とは無関係に、アルキル又はアルケニルコハク酸誘導体を更に、ジアミノナフチル反応体のような窒素含有求核反応体を用いて誘導体化する。

【0049】

本発明のジアミノナフチル反応体は、下記I式で表示される。

【0050】

【化3】



I 式

【0051】

式中、R₁およびR₂は独立に水素およびC₁₋₁₀のアルキルからなる群より選ばれ、そしてR₃は水素、ヒドロキシル、C₁₋₆アルキルまたはC₁₋₆アルコキシである。R₁またはR₂の少なくとも一方が水素であることが特に好ましく、そしてR₁とR₂が両方とも水素であることが更に好ましい。R₃は水素またはアルキルであることが好ましく、そしてR₃は水素であることが更に好ましい。ジアミノナフチル部の好ましいアミン置換は、1、5位、1、6位、1、7位、1、8位、2、6位および2、7位であり、特に好ましいのは1、5位および1、8位である。特に好ましいR₃は水素であるが、R₃が水素以外であるとき、ジアミノナフチル部の置換の好ましい位置は3又は4位であり、特に好ましいのは3位である。

【0052】

ジアミノナフチル反応体は単一化合物であってもよいが、一般には市販品または合成化合物を反映して各種化合物の混合物である。一般的に、表示された平均組成を有する一又は数種の化合物が主である混合物といえる。例えば、1,8-ナフチレンジアミンは通常

、 1, 8 - ジニトロナフタレンの金属 - 酸還元または接触水素添加により商業的に製造されている（独国特許出願公開第 2 5 2 3 3 5 1 号（ 1 9 7 6 年 1 2 月 9 日 ）明細書参照）。

【 0 0 5 3 】

アミンの製造方法およびその反応については、シジウィック (Sidgewick) 著、「窒素の有機化学 (THE ORGANIC CHEMISTRY OF NITROGEN)」、クラレンドン・プレス、オックスフォード、 1 9 6 6 年；ノラー (Noller) 著、「有機化合物の化学 (CHEMISTRY OF ORGANIC COMPOUNDS)」、ソンドース、フィラデルフィア、第 2 版、 1 9 5 7 年；およびカーク・オスマー (Kirk-Othmer) 著、「化学工学大辞典 (ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY)」、第 2 版、特に第 2 巻、p . 9 9 - 1 1 6 に詳しく記載されている。

10

【 0 0 5 4 】

[後処理]

本発明の多機能化合物の特性は一般に、ホウ素含有化合物および / またはモリブデン含有化合物から選ばれた酸性試薬と反応させることで更に改良することができる。この後処理反応は、多機能化合物と酸性試薬の両方を適正な比で組み合わせるならば無溶媒で行うことができる。粘度によっては不活性有機溶媒又は希釈剤、例えばトルエン、キシレンを用いて反応を行うことが望ましい。特に好適な酸性試薬の例としては、例えばホウ酸およびモリブデン酸を挙げることができる。

【 0 0 5 5 】

例えば、本発明の多機能化合物は、酸化ホウ素、ハロゲン化ホウ素およびホウ酸のエステルからなる部類より選ばれたホウ素化合物を用いて、該多機能化合物中の窒素各モル当りホウ素約 0 . 1 原子比から該多機能化合物の窒素の各原子比当りホウ素約 2 0 原子比までを与える量で処理することができる。本発明のこれらホウ酸化多機能化合物はホウ素を、該ホウ酸化窒素含有多機能化合物の全質量に基づき、約 0 . 0 5 乃至 2 . 0 質量%、例えば 0 . 0 5 乃至 0 . 7 質量%含有している。ホウ素は、生成物中では脱水ホウ酸重合体（主に $(HBO_2)_3$ ）として存在するようにみえるが、アミン塩、例えばメタホウ酸塩として多機能化合物に結合していると思われる。

20

【 0 0 5 6 】

処理は、該ホウ素化合物約 0 . 0 5 乃至 4、例えば 1 乃至 3 質量%（該窒素化合物の質量に基づき）を、好ましくはホウ酸を最も一般的にはスラリーとして該窒素化合物に添加し、そして約 1 3 5 乃至 1 9 0 、例えば 1 4 0 ~ 1 7 0 で 1 乃至 5 時間攪拌しながら加熱し、続いて該温度範囲で窒素ストリップすることにより容易に実施される。

30

【 0 0 5 7 】

本発明の組成物に使用されるモリブデン錯体を製造するのに用いられるモリブデン化合物は、酸性モリブデン化合物または酸性モリブデン化合物の塩である。酸性とは、モリブデン化合物が多機能生成物の塩基性窒素原子と反応することを意味し、塩基性窒素化合物の塩基度は A S T M 試験 D 6 6 4 又は D 2 8 9 6 滴定法により決定することができる。一般に、これらの酸性モリブデン化合物は六価であり、次のような組成物で表される：酸化モリブデン、モリブデン酸、モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸ナトリウム、モリブデン酸カリウムおよび他のアルカリ金属モリブデン酸塩、および水素塩のような他のモリブデン塩、例えばモリブデン酸水素ナトリウム、 $MoOCl_4$ 、 MoO_2Br_2 、 $Mo_2O_3Cl_6$ 、三酸化モリブデン又は類似の酸性モリブデン化合物。好ましい酸性モリブデン化合物は、酸化モリブデン、モリブデン酸、モリブデン酸アンモニウム、およびアルカリ金属モリブデン酸塩である。特に好ましいのは三酸化モリブデンである。

40

【 0 0 5 8 】

後処理は、促進剤があっても無くても、また希釈剤があっても無くても行うことができる。必要により、攪拌を容易にしたり、あるいは水を共沸蒸留するのに適した粘度とするために希釈剤が使用される。代表的な希釈剤は、潤滑油および炭素と水素のみを含む液体化合物である。所望により、水酸化アンモニウムも反応混合物に添加してモリブデン酸アンモニウムの溶液とすることができる。この反応では、反応器に塩基性窒素含有化合物、

50

すなわち多機能化合物、ニュートラル油および水を入れる。反応器を約 120℃ 以下、好ましくは約 70℃ 乃至約 90℃ の温度に攪拌しながら加熱する。次に、酸化モリブデンを反応器に入れ、モリブデンが十分に反応するまで温度を約 120℃ 以下、好ましくは約 70℃ 乃至約 90℃ の温度に維持する。この工程の反応時間は、一般に約 2 乃至約 30 時間の範囲にあり、好ましくは約 2 乃至約 10 時間の範囲にある。一般に、反応混合物から余分な水を取り除く。除去方法としては、これらに限定されるものではないが、減圧蒸留または窒素ストリッピングを挙げることができる。ストリッピングの間反応器の温度を約 120℃ 以下に維持する。ストリッピングは通常、減圧下で実施する。泡立ちの問題を避けるために圧力を徐々に大きく下げてもよい。所望の圧力に達した後、ストリッピング工程を一般に約 0.5 乃至約 5 時間、好ましくは約 0.5 乃至約 2 時間の間実施する。

10

【0059】

[潤滑油組成物および濃縮物]

本発明の潤滑油組成物は、a) アルキル又はアルケニル置換基の平均分子量が 450 乃至 5000 であるアルキル又はアルケニルコハク酸誘導体を、b) 前に定義した I 式のジアミノナフチル化合物と、a) と b) とのモル比が約 1 : 1.5 乃至約 1 : 3 で反応させて製造した多機能生成物を、潤滑粘度の油 (基油) と単にブレンドするかまたは混合することにより、都合よく製造することができる。潤滑油組成物は後処理した多機能生成物を含有するものであってもよい。本発明の多機能組成物ではまた、他の種々の添加剤と適当な比で予備ブレンドして濃縮物またはパッケージとし、所望の濃度の添加剤を含む調合済潤滑油組成物をブレンドするのを容易にすることもできる。ある観点では、本発明の多機能組成物はこれら組成物が酸化利益を与える濃度で潤滑粘度の油とブレンドされ、またある観点では、これら多機能組成物はこれら組成物が摩耗防護を与える濃度で添加される。

20

【0060】

本発明の潤滑油組成物に用いられる潤滑油又は基油は一般に、特定の使用、例えばエンジン油、ギヤ油、工業用油、切削油等に合うように製造される。例えば、エンジン油として所望されるなら、基油は一般に、ガソリン機関や船舶用機関を含むディーゼル機関など内燃機関のクランクケースに使用するのに適した粘度の鉱油または合成油である。クランクケース潤滑油の粘度は通常、0°F で約 1300 cSt 乃至 210°F (99℃) で 24 cSt であり、潤滑油は合成または天然の原料から誘導することができる。

30

【0061】

本発明に基油として使用される鉱油としては、パラフィン系、ナフテン系、および通常潤滑油組成物に使用されるその他の油を挙げることができる。合成油としては、炭化水素合成油と合成エステルを挙げることができる。炭化水素合成油としては例えば、エチレンの重合により合成された油、またはポリオレフィン又は PAO など 1-オレフィンの重合により合成された油、または一酸化炭素ガスと水素ガスを用いてフィッシャー・トロプシュ法などの炭化水素合成法により合成された油を挙げることができる。使用できる合成炭化水素油としては、適正な粘度を有するアルファオレフィンの液体重合体が挙げられる。特に有用なものは C₆-C₁₂ アルファオレフィンの水素化液体オリゴマー、例えば 1-デセン三量体である。同様に、適正な粘度のアルキルベンゼン、例えばジドデシルベンゼンも使用することができる。使用できる合成エステルとしては、モノカルボン酸およびポリカルボン酸とモノヒドロキシアルカノールおよびポリオールとのエステルが挙げられる。代表的な例としては、ジドデシルアジペート、ペンタエリトリールテトラカプロエート、ジ-2-エチルヘキシルアジペート、およびジラウリルセバケート等がある。モノ及びジカルボン酸とモノ及びジヒドロキシアルカノールとの混合物から合成された複合エステルも使用することができる。各種の鉱油、合成油および鉱油と合成油のブレンドも有利であり、例えばある一定の粘度又は粘度範囲にすることができる。一般に、本発明の摩耗防護剤を含む種々の添加剤を含有する最終潤滑油の 100℃ 粘度が 4 乃至 22 センチストークス、好ましくは 10 乃至 17 センチストークス、より好ましくは 13 乃至 17 センチストークスとなるように、エンジン油用の基油又は基油混合物が予備選択される。

40

50

【 0 0 6 2 】

一般に潤滑油組成物は、特定の最終用途および使用した基油に応じて、調合済潤滑油組成物に様々な特性を付与するように所望された各種の混合性添加剤を含有している。そのような添加剤としては、天然及び過塩基性有機スルホネートや標準及び過塩基性フェネート及びサリチレートなどの中性及び塩基性清浄剤、分散剤、種々のポリアルキルコハク酸イミドまたはポリアルキルコハク酸エステルなどの無灰分散剤、さび止め添加剤、消泡剤、流動点降下剤、いわゆる粘度指数向上（V I）剤、分散剤型V I剤を含む酸化防止剤、および前述したようにフェノール化合物やアミン化合物などの酸化防止剤を含む他の腐食又は摩耗防止剤；ジメチルポリシロキサンやポリアクリレートなどの脱泡剤；高級脂肪酸、高級アルコール、脂肪族アミン、脂肪酸アミド、脂肪酸のエステル、硫化脂肪族化合物、酸性リン酸エステル、酸性亜リン酸エステル、有機モリブデン化合物および固体潤滑剤などの摩擦緩和剤；ベンゾニトリルやチアゾールなどの腐食防止剤；アクリルポリマーやメタクリルポリマー、オレフィンコポリマーなどの粘度指数向上剤（高い分散性を持つ活性型であってもよい）；およびアクリルポリマーやメタクリルポリマー、ポリブテン、ポリアルキルスチレン、ポリ酢酸ビニルなどの流動点降下剤を挙げることができる。以下に、これら添加剤の幾つかについて更に詳細に述べる。

10

【 0 0 6 3 】

使用することができる好適な清浄剤としては、金属、特にアルカリ又はアルカリ土類金属、例えばバリウム、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の油溶性中性及び過塩基性スルホネート、フェネート、硫化フェネート、チオホスホネート、サリチレートおよびナフテネート並びに他の油溶性カルボキシレートを挙げることができる。最も普通に用いられる金属は、カルシウムおよびマグネシウム、両方とも潤滑剤に使用される清浄剤中に存在しうるが、並びにカルシウムおよび／またはマグネシウムとナトリウムの混合物である。特に好都合な金属清浄剤は、T B Nが20乃至450の中性及び過塩基性カルシウムスルホネート、T B Nが50乃至450の中性及び過塩基性カルシウムフェネート及び硫化フェネート、およびT B Nが20乃至450の中性及び過塩基性マグネシウム又はカルシウムサリチレートである。清浄剤の組合せも過塩基性または中性または両者であろうと使用することができる。

20

【 0 0 6 4 】

スルホネートは、石油の分別または芳香族炭化水素のアルキル化により得られたものなどのアルキル置換芳香族炭化水素をスルホン化することにより一般に得られたスルホン酸から、製造することができる。その例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、ジフェニル、またはそれらのハロゲン誘導体、例えばクロロベンゼン、クロロトルエンおよびクロロナフタレンをアルキル化して得られたものが挙げられる。アルキル化は、触媒の存在下で炭素原子数約3～70以上のアルキル化剤を用いて実施することができる。アルカリールスルホネートは通常、アルキル置換芳香族部当り炭素原子約9～約80個かそれ以上、好ましくは炭素原子約16～約60個含んでいる。油溶性のスルホネート又はアルカリールスルホン酸は、金属の酸化物、水酸化物、アルコキシド、炭酸塩、カルボン酸塩、硫化物、ヒドロ硫化物、硝酸塩、ホウ酸塩及びエーテルで中和することができる。金属化合物の量は、所望とする最終生成物のT B Nに関連して選ばれるが、一般には化学量論上要求される量の約100乃至220質量%（好ましくは少なくとも125質量%）の範囲にある。

30

40

【 0 0 6 5 】

フェノールおよび硫化フェノールの金属塩は酸化物または水酸化物などの適当な金属化合物と反応させることにより製造され、そして中性又は過塩基性生成物は当該分野でよく知られた方法により得ることができる。硫化フェノールは、フェノールを、硫黄、または硫化水素、一ハロゲン化硫黄または二ハロゲン化硫黄などの硫黄含有化合物と反応させることにより製造することができ、一般に二以上のフェノールが硫黄含有橋で架橋された化合物の混合物である生成物が得られる。

【 0 0 6 6 】

50

カルボキシレート清浄剤、例えばサリチレートは、芳香族カルボン酸を酸化物または水酸化物などの適当な金属化合物と反応させることにより製造することができ、そして中性又は過塩基性生成物は当該分野でよく知られた方法により得ることができる。芳香族カルボン酸の芳香族部は、窒素や酸素などのヘテロ原子を含んでいてもよい。好ましくは芳香族部は炭素原子のみを含み、より好ましくは芳香族部は6個以上の炭素原子を含み、例えばベンゼンが好ましい部である。芳香族カルボン酸は、1個以上のベンゼン環など、縮合したかまたはアルキレン橋で連結した1個以上の芳香族部を含んでいてもよい。カルボン酸部は芳香族部に直接にでも間接的にでも結合していてもよい。好ましくは、カルボン酸基は芳香族部の炭素原子、例えばベンゼン環の炭素原子に直接結合している。より好ましくは、芳香族部はヒドロキシ基またはスルホネート基など芳香族部の炭素原子に直接にまたは間接的に結合できる第二の官能基も含んでいる。芳香族カルボン酸の好ましい例としては、サリチル酸及びそれらの硫化誘導体、例えば炭化水素置換サリチル酸及びそれらの誘導体がある。例えば炭化水素置換サリチル酸を硫化する方法は当該分野の熟練者には知られている。サリチル酸は一般に、フェノキシドを例えばコルベ・シュミット法でカルボン酸化することにより製造され、その場合には一般に、通常は希釈剤中で非カルボン酸化フェノールとの混合で得られる。油性サリチル酸の好ましい置換基はアルキル置換基である。アルキル置換サリチル酸において、アルキル基は有利には炭素原子を5～100個、好ましくは9～30個、特に14～20個含んでいる。1個以上のアルキル基がある場合に、十分な油性を確保するには全てのアルキル基の平均炭素原子数が少なくとも9であることが好ましい。

【0067】

好適な分散剤は例えばマンニヒ塩基縮合物であり、モノ及びポリコハク酸イミドが当該技術分野ではよく知られている。一般にマンニヒ生成物は、例えば米国特許第3442808号明細書に開示されているように、約1モルの長鎖アルキル置換モノ又はポリヒドロキシベンゼンを、約1乃至2.5モルのカルボニル化合物(類)(例えば、ホルムアルデヒドおよびパラホルムアルデヒド)と、約0.5乃至2モルのポリアルキレンポリアミンで縮合することにより製造される。そのようなマンニヒ塩基縮合物としては、米国特許第3442808号明細書に記載されていると同様の方法でベンゼン基の置換基を、無水コハク酸に置換した重合体を含む化合物と反応させるような、メタロセン触媒による重合の重合生成物が挙げられる。コハク酸イミド化合物も知られていて、アルケニルコハク酸誘導体をアミン部、一般にはポリアミンと反応させることにより形成される。「コハク酸イミド」なる技術用語に包含されるコハク酸イミドのある基本的な種類および関連物質については、米国特許第3219666号、第3172892号及び第3272746号の各明細書に教示されていて、その開示内容も参照内容として本明細書の記載とする。「コハク酸イミド」には、多数のアミド、イミドおよび形成されうるアミジン種も含まれると当該分野では解釈されている。しかし、主要な生成物はコハク酸イミドであり、この用語は一般に、アルケニル置換コハク酸又は無水物と窒素含有化合物との反応の生成物を意味すると受け取られている。好ましいコハク酸イミドは、その商業的入手性ゆえに、炭化水素基が炭素原子約24～350個を含む炭化水素コハク酸無水物と、特にエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミンおよびテトラエチレンペンタアミンで特徴付けられるエチレンアミンとから製造されるようなコハク酸イミドである。特に好ましいのは、炭素原子数70～128のポリイソブテニルコハク酸無水物と、テトラエチレンペンタアミンまたはトリエチレンテトラアミンまたはそれらの混合物とから製造されるようなコハク酸イミドである。コハク酸イミドはエチレンカーボネートまたはホウ素などで後処理することができる。好ましいEC処理分散剤は、分子量が少なくとも1800、好ましくは2000乃至2400のポリブテンから誘導されたポリブテンコハク酸イミドである。本発明のEC処理コハク酸イミドについては、米国特許第5334321号及び第5356552号の各明細書に記載されている。

【0068】

好適な油性リン含有添加剤としては、亜リン酸と脂肪族又は芳香族アルコールとから

製造されたエステル（リン酸ジラウリル、リン酸ジフェニル、リン酸ジオレイル、リン酸モノ及びジブチル）、およびリン酸と脂肪族又は芳香族アルコールとから製造されたエステル（リン酸モノオクチル、リン酸ジオクチル、リン酸トリオクチル等）を挙げることができる。脂肪族基の平均炭素原子数が約 12 ～ 約 24 の範囲にある脂肪族ホスホン酸のジメチルエステルについては、米国特許第 4 1 5 8 6 3 3 号明細書に十分に記載されている。脂肪族基は飽和でも不飽和でも、また構造内に分枝鎖があっても直鎖があってもよい。好ましいのは、脂肪族基の平均炭素原子数が約 16 ～ 約 20 の範囲にある脂肪族ホスホン酸のジメチルエステルである。最も好ましいのは、脂肪族基が比較的純粋で炭素原子約 18 個を含むホスホン酸エステル、もしくは脂肪族基が平均で炭素原子約 18 個を含むホスホン酸エステルの混合物、例えば商業技術的等級の塩化オレイルから誘導された混合物である。

10

【 0 0 6 9 】

本発明の実施に際して使用される代表的な無金属リン含有耐摩耗性及び / 又は極圧添加剤としては、リン酸のエステル、リン酸及びリン酸エステルのアミン塩を挙げることができる。リン含有耐摩耗及び / 又は極圧剤として使用することができる好適な化合物の例としては、三炭化水素亜リン酸エステル、ホスホン酸エステル及びリン酸エステル、および二炭化水素亜リン酸エステル、例えばリン酸トリクレジル、リン酸クレジルジフェニル、リン酸トリブチル、リン酸トリオレイル、リン酸トリラウリル、亜リン酸トリブチル、亜リン酸トリオクチル、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸トリクレジル、亜リン酸トリシクロヘキシル、ホスホン酸ジブチラウリル、亜リン酸水素ジブチル、亜リン酸水素ジオレイル、およびトリルホスフィン酸ジブチルエステルを挙げることができる。用いることができるアミン塩には、部分エステル化リン酸、亜リン酸、ホスホン酸及びホスフィン酸のアミン塩、およびホスホン酸のアミン塩等がある。特別な例としては、ドデシルリン酸のジヘキシルアンモニウム塩、ジオクチルジチオリン酸のジエチルヘキシルアンモニウム塩、ジブチルリン酸のオクタデシルアンモニウム塩、2 - エチルヘキシルリン酸のジラウリルアンモニウム塩、ブタンホスホン酸のジオレイルアンモニウム塩、および類似化合物を挙げることができる。

20

【 0 0 7 0 】

ジチオリン酸エステルのエステル、アミド又はアミン塩部分は一般に、炭素原子数が 1 ～ 20、好ましくは 4 ～ 10 であり、窒素数が 0 ～ 5 である（アミドまたはアミン塩が用いられるなら、その部分は好ましくは窒素数 1 ～ 3 で窒素に対する炭素原子比が好ましくは 1 乃至 10 の範囲にある）。二炭化水素ジチオリン酸エステル耐摩耗性添加剤のエステル、アミド又はアミド塩部分は、炭化水素基またはエトキシ化炭化水素基などの安定な有機部分を含んでいる。

30

【 0 0 7 1 】

二炭化水素ジチオリン酸アミドの例示としては、ジ - 4 - メチル - 2 - ペンチルジチオリン酸のエチルアミド、ジイソオクチルジチオリン酸のブチルアミド、ジテトラプロベニルフェニルジチオリン酸のアミノエチルアミド、ジテトラプロベニルフェニルジチオリン酸のジアミノジエチレンアミド、およびジ - 2 - エチル - 1 - ヘキシルジチオリン酸のジアミノジエチレンアミドを挙げることができる。

40

【 0 0 7 2 】

金属含有リン化合物は、二炭化水素ジチオリン酸を金属酸化物、例えば酸化亜鉛と反応させることにより形成される。ジチオリン酸の炭化水素部分は通常、炭素数 4 ～ 20、好ましくは炭素数 5 ～ 12、より好ましくは炭素数 6 ～ 8 である。本明細書で言及するとき、「炭化水素基」は、基本的に水素と炭素とからなる一価の有機基を表すが、少量の不活性置換基が存在してもよい。炭化水素基は、脂肪族でも芳香族でも脂環式でも、あるいはそれらの組合せ、例えばアラキル、アルキル、アリール、シクロアルキル、アルキルシクロアルキル等であってもよく、また飽和でもオレフィン不飽和でもよい。炭化水素基の例示としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、4 - メチルペンチル、2 - エチルヘキシル、ヘキシル、オクチル、イソオクチル、ステアリル、フェニル、ベンジ

50

ル、エチルベンジル、プロペニルフェニル、ジプロペニルフェニル、テトラプロペニルフェニル、トリル等を挙げることができる。第一級、第二級又は第三級炭化水素基を用いることができるが、分枝鎖第一級基が好ましく、更に好ましくは脂肪族基の混合物であり、そして好ましい態様では少なくとも75モル%のsec-ブチルアルコールが使用され、好ましくは4-メチル-2-ペンタノールと組み合わせて、最も好ましくは更に亜鉛金属と組み合わせて使用される。特に好ましい金属二炭化水素リンジチオ酸塩としては、ジチオリン酸亜鉛が挙げられる。そのようなジチオリン酸亜鉛の合成が記載された特許文献としては、米国特許第2680123号、第3000822号、第3151075号、第3385791号、第4377527号、第4495075号及び第4778906号の各明細書を挙げることができる。これらの各特許文献に記載されている内容も全て参照内容として本明細書の記載とする。二炭化水素ジチオリン酸亜鉛の例示としては、ジ-n-オクチルジチオリン酸亜鉛、ブチルイソオクチルジチオリン酸亜鉛、ジ-4-メチル-2-ペンチルジチオリン酸亜鉛、ジテトラプロペニルフェニルジチオリン酸亜鉛、ジ-2-エチル-1-ヘキシルジチオリン酸亜鉛、ジイソオクチルジチオリン酸亜鉛、ジヘキシルジチオリン酸亜鉛、ジフェニルジチオリン酸亜鉛、ジエチルフェニルジチオリン酸亜鉛、ジアミルジチオリン酸亜鉛、ブチルフェニルジチオリン酸亜鉛、ジオクタデシルジチオリン酸亜鉛を挙げることができる。

【0073】

アルカリ金属ホウ酸塩又はその水和物は、極圧添加剤として当該分野ではよく知られ、市販されてもいる。アルカリ金属ホウ酸塩又はその水和物の例としては、 $\text{K}_2\text{B}_3\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と $\text{Na}_2\text{B}_3\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ でそれぞれ表されるホウ酸カリウム水和物およびホウ酸ナトリウム水和物が挙げられる。これらアルカリ金属ホウ酸塩水和物は例えば、水酸化カリウム（又はナトリウム）とホウ酸をアルカリ金属（カリウム又はナトリウム）に対するホウ素の原子比（ホウ素/アルカリ金属）が2.0乃至4.5の範囲になるように水に溶解する工程、溶液を中性アルカリ土類金属スルホネートまたはコハク酸イミド型無灰分散剤を含む油溶液に分散する工程、そしてそれを反応させて所望の水和物を微粒子の分散液の形で得る工程により製造される。本発明のギヤ用潤滑油組成物は、アルカリ金属ホウ酸塩又はその水和物をホウ素分で0.04乃至1.0質量%、好ましくは0.05乃至0.6質量%、より好ましくは0.08乃至0.5質量%の量で含んでいる。この量は、アルカリ金属ホウ酸塩としてOLOA 9750（ホウ酸カリウム水和物の分散液、シェブロン・オロナイト・カンパニーLLC (Chevron Oronite Company LLC)、テキサス州ヒューストン製、ホウ素分：6.8質量%）が用いられるなら、潤滑油組成物中のアルカリ金属ホウ酸塩又はその水和物約0.6乃至15質量%に相当する。

【0074】

本発明の実施に使用することができる銅腐食防止剤のタイプは、チアゾール、トリアゾールおよびチアジアゾールからなる。その例としてはベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、オクチルトリアゾール、デシルトリアゾール、ドデシルトリアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール、2-メルカプト-5-ヒドロカルビルチオ-1,3,4-チアジアゾール、2-メルカプト-5-ヒドロカルビルジチオ-1,3,4-チアジアゾール、2,5-ビス（ヒドロカルビルチオ）-1,3,4-チアジアゾール、および2,5-ビス（ヒドロカルビルジチオ）-1,3,4-チアジアゾールを挙げることができる。好ましい化合物は1,3,4-チアジアゾール、特に2-ヒドロカルビルジチオ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、および2,5-ビス（ヒドロカルビルジチオ）-1,3,4-チアジアゾールであり、それらの多くは市販されている。他の好適な銅腐食防止剤としては、エーテルアミン；ポリエトキシシル化化合物、例えばエトキシシル化アミン、エトキシシル化フェノールおよびエトキシシル化アルコール；およびイミダゾリン等を挙げることができる。

【0075】

本発明の組成物に使用するのに適した消泡剤としては、シリコーン、およびアクリレートポリマーなどの有機ポリマーを挙げることができる。シリコーン型消泡剤の混合物、例

10

20

30

40

50

えば液体ジアルキルシリコンポリマーと他の種々の物質の混合物も有効である。そのような混合物の代表的な例には、アクリレートポリマーと混合したシリコン、一種以上のアミンと混合したシリコン、および一種以上のアミンカルボキシレートと混合したシリコンがある。他のそのような混合物としては、ジメチルシリコン油と、(i)多価アルコールの部分脂肪酸エステル(米国特許第3235498号明細書)、(ii)多価アルコールのアルコキシル化部分脂肪酸エステル(米国特許第3235499号明細書)、(iii)ポリアルコキシル化脂肪族アミン(米国特許第3235501号)、および(iv)アルコキシル化脂肪酸(米国特許第3235502号明細書)との組合せを挙げることができる。

【0076】

配合物には、さび止め添加剤も含まれていてもよい。これは、鉄金属表面の腐食を防ぐ特性を持つ単一の化合物であっても、あるいは化合物の混合物であってもよい。そのような物質としては、油溶性のモノカルボン酸、例えば2-エチルヘキサン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ベヘン酸、セロチン酸等、および二量体及び三量体酸を含む油溶性のポリカルボン酸、例えばタル油脂肪酸、オレイン酸またはリノール酸等から生成するものを挙げることができる。他の好適な腐食防止剤としては、アルケニル基が炭素原子10個以上を含むアルケニルコハク酸、例えばテトラプロペニルコハク酸、テトラデセニルコハク酸およびヘキサデセニルコハク酸等；分子量範囲が600乃至3000の長鎖アルファ-オメガ-ジカルボン酸；および他の類似物質を挙げることができる。

【0077】

潤滑油組成物が上述した添加剤を一種以上含有するとき、各添加剤は一般に、添加剤がその所望の機能を与えるのを可能にする量で基油にブレンドされる。ここに表示するのは、エンジン油、好ましくはクランクケース潤滑剤として使用する場合の活性成分の質量パーセントで列挙した代表的な有効量である。

本発明の多機能生成物0.01乃至10、好ましくは0.5乃至5；無灰分散剤0.1乃至20、好ましくは1-8；清浄剤0.1乃至15、好ましくは0.2乃至9；金属ジアルキルジチオリン酸塩リン分に基づき0.01乃至6、好ましくは0.05乃至5；酸化防止剤0乃至5、好ましくは0.01乃至1.5；流動点降下剤0.01乃至5、好ましくは0.01乃至1.5；消泡剤0乃至5、好ましくは0.001乃至0.15；耐摩

耗助剤0乃至0.5、好ましくは0乃至0.2；摩擦緩和剤0乃至3、好ましくは0乃至1；粘度調整剤0乃至6、好ましくは0.01乃至4。但し、上記は組成物の全質量に基づく質量%である。

さらに、これらの添加剤は上に表示した範囲でギヤ油配合物に添加することもできる。ギヤ用潤滑油組成物は次の成分を含有していることが好ましい。

主要量の潤滑粘度の油；0.01乃至10質量%、好ましくは0.5乃至8.0質量%の多機能生成物；1乃至5質量%の硫化オレフィン；リン分で0.05乃至5.0質量%の極圧剤および耐摩耗剤から選ばれる少なくとも一種の油溶性リン含有化合物；ホウ素分で0.04乃至1.0質量%のアルカリ金属ホウ酸塩又はその水和物。また、そのようなギヤ用潤滑油組成物は更に少なくとも一種の次のような追加分を含有している：該潤滑油組成物の質量に基づき0.1乃至5質量%の少なくとも一種の無灰分散剤；該潤滑油組成物の質量に基づき0.1乃至0.8質量%の少なくとも一種の銅腐食防止剤；該潤滑油組成物の質量に基づき0.01乃至0.1質量%の少なくとも一種の抑泡剤；および該潤滑油組成物の質量に基づき0.01乃至0.1質量%の少なくとも一種のさび止め剤。

【0078】

添加剤濃縮物も本発明の範囲内に含まれる。本発明の濃縮物は通常、90乃至100質量%の有機液体希釈剤、および10乃至90質量%の本発明の多機能生成物を含有している。一般に濃縮物は、輸送や貯蔵期間中取扱いを容易にするのに十分な量の希釈剤を含有している。濃縮物に適した希釈剤としては任意の不活性希釈剤、好ましくは潤滑粘度の油が挙げられ、それにより濃縮物は潤滑油と容易に混合して潤滑油組成物を製造することがで

きる。潤滑粘度の油を使用することができるが、希釈剤として使用することができる好適な潤滑油は一般に粘度が、 100°F (380°C) で約35乃至約500セイボルト・ユニバーサル秒 (SUS) の範囲にある。本発明の濃縮物は一般に、約20乃至60質量%の多機能生成物又は後処理生成物を含有している。

【0079】

[製造例および実施例]

以下の限定しない製造例および実施例にて本発明の更なる理解を得ることができる。特に断わらない限りは、温度及び温度範囲は全て摂氏度系を意味し、「周囲温度」又は「室温」は約20 ~ 25 を意味する。「パーセント」又は「%」は質量パーセントを意味し、「モル」はグラムモルを意味する。「当量」は、その実施例で一定モルまたは一定質量又は容量として前後に列挙した反応体のモルと、等しいモルの試薬の量を意味する。

10

【実施例】

【0080】

[実施例1] 1, 8-DAN誘導体 (550PIBSA、CMR2:1) の製造

50 mL 反応器内で、MW550のポリイソブチルコハク酸無水物 (SAP # 178, 8 mg KOH/g) 7.33 g / 0.0117モルを、トルエン6.02 gと一緒にした。混合物を窒素下で95 に加熱しながら、電磁攪拌棒を使用して混合物を攪拌した。混合物が95 に達した時点で、1, 8-ジアミノナフタレン3.65 g / 0.0231モルを反応器に加えた。混合物を116 に加熱してトルエンをおよそ2.5時間還流させた。2.5時間後に温度を121 に上げ、生成物に窒素を吹き込んでトルエンを取り除いた。生成物の最終質量は10.93 gであった。

20

【0081】

[実施例2] 1, 8-DAN誘導体 (1000PIBSA、CMR2:1) の製造

50 mL 反応器内で、MW1000のポリイソブチルコハク酸無水物 (SAP # 77, 9 mg KOH/g) 6.23 g / 0.00431モルを、トルエン6.01 gと一緒にした。混合物を窒素下で95 に加熱しながら、電磁攪拌棒を使用して混合物を攪拌した。混合物が95 に達した時点で、1, 8-ジアミノナフタレン1.35 g / 0.0085モルを反応器に加えた。混合物を116 に加熱してトルエンをおよそ2.5時間還流させた。2.5時間後に温度を121 に上げ、生成物に窒素を吹き込んでトルエンを取り除いた。生成物の最終質量は7.76 gであった。

30

【0082】

[実施例3] 1, 5-DAN誘導体 (550PIBSA、CMR2:1) の製造

この生成物は実施例1と同様にして製造した。よって、MW1000PIBSA 8.92 g (0.00852モル)、1, 5-ジアミノナフタレン3.10 g (0.0170モル) を反応させて、潤滑油に可溶性の暗赤色生成物を製造した。

【0083】

[実施例4] Mo後処理1, 8-DAN誘導体 (1000PIBSA、CMR2:1) の製造

150 mL ビーカー内で、酸化モリブデン3.3 gの脱イオン水36.4 gスラリーを調製した。この溶液を加熱しながら均一に攪拌した。50 mL 反応器内で、実施例2と同様にして製造した生成物5.6 g / 0.0022モルをトルエン4.7 gと一緒にした。この混合物を電磁攪拌棒で攪拌しながら50 に加熱した。混合物が50 に達した時点で、酸化モリブデンスラリー2.12 g / 0.0022モルを反応器に加えた。次に、反応器を45分かけて85 まで加熱し、その後温度を101.3 に上げ、1.2時間還流させた。1.2時間後に生成物に窒素を吹き込んで溶媒を取り除いた。溶媒のおよそ半分を取り除いた後、溶媒の除去を止め、反応器を窒素周囲下で130 に加熱した。45分後に、溶媒除去を再開して溶媒全部を除去するまで行った。生成物の最終質量は5.75 gであった。

40

【0084】

[実施例5] Mo後処理1, 8-DAN誘導体 (550PIBSA、CMR2:1) の

50

製造

150 mL ビーカー内で、酸化モリブデン 3.3 g の脱イオン水 36.4 g スラリーを調製した。この溶液を加熱しながら均一に攪拌した。50 mL 反応器内で、実施例 1 と同様に製造した生成物 5.0 g / 0.0035 モルをトルエン 5.5 g と一緒にした。この混合物を電磁攪拌棒で攪拌しながら 50 に加熱した。混合物が 50 に達した時点で、酸化モリブデンスラリー 3.41 g / 0.0035 モルを反応器に加えた。次に、反応器を 45 分かけて 85 まで加熱し、その後温度を 101.3 に上げ、1.2 時間還流させた。1.2 時間後に生成物に窒素を吹き込んで溶媒を取り除いた。溶媒のおよそ半分を取り除いた後、溶媒の除去を止め、反応器を窒素周囲下で 130 に加熱した。45 分後に、溶媒除去を再開して溶媒全部を除去するまで行った。生成物の最終質量は 5.45 g であった。

10

【0085】

〔実施例 6〕 ホウ酸後処理 1, 8 - DAN 誘導体 (1000 PIBSA、CMR 2:1) の製造

150 mL ビーカー内で、ホウ酸 1.95 g の脱イオン水 29.24 g 溶液を調製した。この溶液を加熱しながら均一に攪拌した。50 mL 反応器内で、実施例 2 と同様に製造した生成物 7.3 g / 0.0028 モルをトルエン 4.2 g と一緒にした。この混合物を電磁攪拌棒で攪拌しながら 50 に加熱した。混合物が 50 に達した時点で、ホウ酸溶液 4.62 g / 0.0027 モルを反応器に加えた。次に、反応器を 45 分かけて 85 まで加熱し、その後温度を 101.3 に上げ、1.2 時間還流させた。1.2 時間後に生成物に窒素を吹き込んで溶媒を取り除いた。溶媒のおよそ半分を取り除いた後、溶媒除去を止め、反応器を窒素周囲下で 130 に加熱した。45 分後に、溶媒除去を再開して溶媒全部を除去するまで行った。生成物の最終質量は 5.56 g であった。

20

【0086】

〔実施例 7〕 ホウ酸後処理 1, 8 - DAN 誘導体 (550 PIBSA、CMR 2:1) の製造

150 mL ビーカー内で、ホウ酸 1.95 g の脱イオン水 29.24 g 溶液を調製した。この溶液を加熱しながら均一に攪拌した。50 mL 反応器内で、実施例 1 と同様に製造した生成物 5.7 g / 0.0040 モルをトルエン 4.6 g と一緒にした。この混合物を電磁攪拌棒で攪拌しながら 50 に加熱した。混合物が 50 に達した時点で、ホウ酸溶液 9.07 g / 0.0052 モルを反応器に加えた。次に、反応器を 45 分かけて 85 まで加熱し、その後温度を 101.3 に上げ、1.2 時間還流させた。1.2 時間後に生成物に窒素を吹き込んで溶媒を取り除いた。溶媒のおよそ半分を取り除いた後、溶媒除去を止め、反応器を窒素周囲下で 130 に加熱した。45 分後に、溶媒除去を再開して溶媒全部を除去するまで行った。生成物の最終質量は 8.87 g であった。

30

【0087】

〔実施例 8 ~ 11 および比較例 A 及び B〕 1, 8 - ジアミノナフチル誘導体の製造

J - ケム・サイエンティフィック (J-Kem scientific) 社により製造された PRS 506 ステーション平行型反応器を使用して、6 種類の生成物を製造した。6 個の 50 mL 反応管のそれぞれに、試薬等級のトルエン約 20 g、および M_n 550 又は 1000 のポリイソブチレン尾を持つ PIBSA、および純度 99% の 1, 8 - ジアミノナフタレン (アルドリッチ・ケミカル・カンパニー (Aldrich Chemical Company) 製) を加えた。反応器を窒素下で攪拌しながら加熱して約 5 時間還流させた。次に、窒素を各反応器に吹き込み、温度を 130 に上げ、それによりトルエンと水を取り除いた。生成物を室温まで冷却した後、反応管 2 - 6 には濃く着色した油が含まれ、反応器 1 には濃く着色した油と結晶性固体との混合物が含まれていた。反応器 1 は実施例 8 に関連している、また反応条件の残りの詳細を表 1 に記す。

40

【0088】

表 1

1,8-DAN誘導体の質量とCMR

実施例 No.	PIBSA (mW)	PIBSA (g)	PIBSA (モル)	1,8-DAN (g)	CMR 1,8-DAN:PIBSA
実施例 8	550	5.7	0.0091	4.29	3:1
実施例 9	550	9.0	0.014	4.55	2:1
実施例 10	1000	10.2	0.0071	3.33	3:1
実施例 11	1000	11.9	0.0083	2.63	2:1
比較例 A	550	13.1	0.021	3.31	1:1
比較例 B	1000	11.6	0.0081	1.27	1:1

【比較例 C】 550PIBSAおよびCMR1:1による1,8-DAN誘導体の製造
50mL反応器内で、MW550のポリイソブチルコハク酸無水物(SAP#178, 8mg KOH/g) 5.89g/0.0093モルを、トルエン7.96gと一緒にした。混合物を窒素下で95 に加熱しながら、電磁攪拌棒を使用して混合物を攪拌した。混合物が95 に達した時点で、1,8-ジアミノナフタレン1.35g/0.0085モルを反応器に加えた。混合物を120 に加熱し、冷却水を開始し、そしてトルエンをおよそ2.5時間還流させた。2.5時間後に冷却水を止め、生成物に窒素を吹き込んでトルエンを取り除いた。

【0090】

【性能実施例】

基線配合物には配合した油を用いた。配合油は、潤滑油と特定の目的では一般的な量の添加剤とから構成した；これらとしては基線1があった：次の成分を含む粘度グレード5W20のII種基油：0.5質量%のLOB合成スルホネート、4質量%の分子量2300のエチレンカーボネート後処理ビスコハク酸イミド分散剤、1.14質量%のHOB合成スルホネート、0.43質量%の第二級アルコールZnDTP、および粘度指数向上剤。基線2：次の成分を含む粘度グレード5W20のII種基油：3質量%の分子量2300のエチレンカーボネート後処理ビスコハク酸イミド分散剤、1質量%のLOBスルホネート、2.4質量%のHOBフェネート、0.6質量%の第二級アルコールZnDTP、0.5質量%のアミン酸化防止剤、および粘度指数向上剤。基線3：150と600ニュートラルI種基油の85/15%ブレンドに、5%のサリチレート清浄剤と7%の粘度指数向上剤の混合物。基線4：次の成分を含む粘度グレード5W20のII種基油：3質量%の分子量2300のエチレンカーボネート後処理ビスコハク酸イミド分散剤、1.4質量%のハウ酸化コハク酸イミド分散剤、2.3質量%のHOBフェネート、0.6質量%の第二級アルコールZnDTP、1質量%のアミン酸化防止剤、および粘度指数向上剤。基線5：次の成分を含む10W40のIII種基油：3質量%のハウ酸化コハク酸イミド分散剤、5質量%の分子量2300のエチレンカーボネート後処理ビスコハク酸イミド分散剤、0.5質量%のLOBスルホネート、5質量%のサリチレート清浄剤、0.6質量%の第二級アルコールZnDTP、0.4質量%のモリブデン酸化防止剤、0.5質量%のアミン酸化防止剤、および粘度指数向上剤。

【0091】

【実施例14~19】 酸化防止剤の性能 - 酸化防止性

E.S.ヤマグチ(E.S.Yamaguchi)、外、トライボロジー・トランザクションズ(Tribology Transactions)、第42(4)巻、p.895-901(1999年)に記載されているようにして、大量潤滑油酸化ベンチ試験にて酸化の研究を行った。この試験では、ある一定容量の油による酸素吸収の速度を金属触媒を添加しながら、一定の圧力および温度、171 と2psigのO₂で監視する。表2に報告する試験結果では、酸素吸収速度の著しい増加が観察されるまでの時間を記す。実施例8-11および比較例1及び2の生成物を基線1に仕上処理して、1,8-DAN誘導体の処理比が1質量%となるようにした。

【0092】

表 2
酸化試験結果

性能実施例		製造実施例	酸化防止時間 (時間)
基線1	N/A		8.4
実施例12	実施例8	(PIBSA550、CMR3:1)	10.4
実施例13	実施例9	(PIBSA550、CMR2:1)	12.4

実施例 14	実施例 10 (PIBSA 1000、CMR 3 : 1)	9 . 7
実施例 15	実施例 11 (PIBSA 1000、CMR 2 : 1)	9 . 2
比較例 1	比較例 A (PIBSA 550、CMR 1 : 1)	8 . 7
比較例 2	比較例 B (PIBSA 1000、CMR 1 : 1)	9 . 0

【0093】

これらの結果は、本発明の多機能化合物（実施例 12 ~ 15）には酸化を調停する効果があり、基線 1 を越えた改善を示すことを明らかにしている。低分子量化合物は、酸化を防止する能力の支配的な改善を示している。特に注目すべきなのは、実施例 13 の酸化防止時間の予期し得ない改善である。比較例 1 及び 2 は、基線に比べて僅かな改善しか示さない。

10

【0094】

[実施例 16 ~ 19] 四球摩耗試験

A S T M D - 4 1 7 2 に従って四球摩耗試験を行った。実施例 1、2、6、7 および比較例 C の生成物を基線 2 に仕上処理して、1, 8 - D A N 誘導体の処理比が約 1 質量%となるようにした。下記表 3 に、摩耗試験の結果を示す。

【0095】

表 3
四球摩耗試験結果

20

性能実施例	製造実施例	摩耗痕 (mm)
基線 2	N / A	0 . 4 8 5
比較例 3	比較例 C (PIBSA 550、CMR 1 : 1)	0 . 4 6 9
実施例 16	実施例 1 (PIBSA 550、CMR 2 : 1)	0 . 3 9 1
実施例 17	実施例 7 (PIBSA 550、CMR 2 : 1、B)	0 . 3 6 8
実施例 18	実施例 2 (PIBSA 1000、CMR 2 : 1)	0 . 4 6 9
実施例 19	実施例 6 (PIBSA 1000、CMR 2 : 1、B)	0 . 6 6 2

30

【0096】

四球摩耗痕試験結果は、本発明の化合物の耐摩耗性を示唆している。この試験では、摩耗痕が小さいほど耐摩耗性能が改善されていることを示す。特に注目すべきなのは、基線を越えた劇的な改善を示す実施例 16 - 17 である。これらの結果は、四球摩耗試験では分子量 550 のポリブテン尾から CMR が 2 : 1 で製造した多機能化合物が、CMR 1 : 1 で製造したものに比べて、あるいは分子量 1000 のポリブテン尾から CMR 2 : 1 で製造したものと比べても、良好な性能をもたらすことを明らかにしている。

40

【0097】

[実施例 20 及び 21] スス分散性試験

実施例 1 及び 2 の生成物を基線 3 に仕上処理して、実施例 20 の処理比が 2 質量%で、実施例 21 の処理比が 1 質量%となるようにした。

【0098】

スス増粘ベンチ試験にてスス分散性試験を実施した。これにより、これら多機能化合物の性能の指標が得られる。この試験の詳細は米国特許第 5 7 1 6 9 1 2 号明細書に記されている。表 4 に、スス増粘ベンチ試験で測定した粘度増加%を記す。

【0099】

表 4

50

スス増粘ベンチ試験

性能実施例	製造実施例	粘度増加%
基線 3	N / A	2 4 5
実施例 2 0	実施例 1 (P I B S A 5 5 0、C M R 2 : 1)	2 0 5 . 6
実施例 2 1	実施例 2 (P I B S A 1 0 0 0、C M R 2 : 1)	2 1 0 . 5

【 0 1 0 0 】

10

スス増粘ベンチ試験では、低い粘度増加%を示す試料から良好な結果が得られる。これらの結果は、スス増粘ベンチ試験で分子量 5 5 0 のポリブテン尾から製造した多機能化合物が、分子量 1 0 0 0 のポリブテン尾から製造したものに比べて若干良い性能を示すことを明らかにしている。しかし、注目すべきは実施例が両方とも基線に比べて改善を示したことである。

【 0 1 0 1 】

[実施例 2 2 ~ 2 4] 小型エンジン摩耗試験

実施例 1、2 及び 5 の生成物を基線 4 に仕上処理して、処理比が 1 質量%となるようにした。

【 0 1 0 2 】

20

基線 4 および実施例 2 2 ~ 2 4 の耐摩耗性について、小型エンジン摩耗試験を使用して評価を行った。ダイナモメータや発電機のような固定荷重に連結した小エンジンで、およそ 6 0 時間の間試験油の実証を行った。エンジンは、カムシャフト摩耗を促すように改良された、ブリッジス・アンド・ストラットン (Briggs and Stratton) 社により製造された空冷式単シリンダ・オーバーヘッドバルブ・エンジンであった。工場生産のバルブスプリングを一組のダブルスプリングと交換することにより、バルブトレインの荷重を増加した。各試験毎に、新しい工場生産のカムシャフトとタペットをエンジンに供給した。クランクシャフト、シリンダライナおよびキャブレタの目視による検査が異常な摩耗または差し迫った損害を示すまで、エンジンを使用した。如何なる試験でもその前に、各エンジンについて従来のエンジン油を用いて 3 0 0 0 r p m の速度および特定の荷重で 1 0 時間なら

30

し運転を行った。各試験の始めにはエンジンを試験油で調整し、およそ 1 時間のならし運転期間を行い、そして調整したエンジンを残りの試験の間荷重下で作動させた。各試験の前後でカム・プロフィールを比較することにより、カムシャフト摩耗を測定した。表 5 に、その結果を示す。

【 0 1 0 3 】

表 5
エンジン試験結果

性能実施例	製造実施例	カム摩耗 (インチ)	
		吸気	排気
基線 4	N/A	0. 0 1 0 6 5	0. 0 0 2 8 4
実施例 2 2	実施例 1 (PIBSA 550、CMR 2 : 1)	0. 0 0 4 5 3	0. 0 0 0 6 0
実施例 2 3	実施例 2 (PIBSA 1000、CMR 2 : 1)	0. 0 0 2 3 1	0. 0 0 0 2 1
実施例 2 4	実施例 5 (PIBSA 550、CMR 2 : 1、Mo)	0. 0 0 4 5 1	0. 0 0 0 7 5

これらの結果は、小型エンジン試験における本発明の化合物の摩耗防止特性を実証している。

【 0 1 0 5 】

[実施例 2 5] H F R R 摩耗試験

基線油 # 5 に実施例 3 の生成物 (1 , 5 - D A N 誘導体) を仕上処理して、処理比が約 1 質量 % となるようにした。この仕上処理した油にディーゼル機関からの排出ススを加えて、油が約 6 . 0 質量 % のススを含有するようにした。油とススを高せん断回転子固定子型混合機で 1 5 分間ブレンドし、その後に摩耗試験を行った。P C S 計器搭載 H F R R 摩耗試験機でススの混じった油の評価を行った。試験試料は 6 m m の艶消し 5 2 1 0 0 鋼鉄球であり、油温が 1 1 6 、周波数が 2 0 h z 、荷重が 1 k g 、そして試験期間が 2 0 分であった。光学顕微鏡を用いて試験後の球の摩耗痕を測定した。3 回の試験運転の平均の摩耗痕径は 1 9 4 μ m であった。これを、同様にして 3 回の試験運転の平均の摩耗痕径が 1 9 5 μ m であることを実証した基線と比較した。従って、実施例 3 の生成物を少量仕上処理すると H F R R 試験で若干の改善があった。

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 1 0 N 30/10	(2006.01)	C 1 0 N 30:10
C 1 0 N 40/04	(2006.01)	C 1 0 N 40:04
C 1 0 N 40/22	(2006.01)	C 1 0 N 40:22
C 1 0 N 40/25	(2006.01)	C 1 0 N 40:25
C 1 0 N 60/00	(2006.01)	C 1 0 N 60:00

(72)発明者 エドワード・エー・チヴァートン
 アメリカ合衆国、カリフォルニア州 9 4 1 1 7、サン・フランシスコ、オーク・ストリート 1
 0 5 5

審査官 馬籠 朋広

(56)参考文献 特開昭 6 1 - 1 9 2 7 9 6 (J P , A)
 特開平 0 8 - 2 3 9 6 7 4 (J P , A)
 欧州特許出願公開第 0 0 4 4 6 5 1 0 (E P , A 1)
 米国特許第 0 3 1 8 9 5 4 4 (U S , A)
 米国特許第 0 3 3 5 7 9 2 0 (U S , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 C 1 0 M 1 5 9 / 1 2
 C 1 0 M 1 2 9 / 9 2
 C 1 0 M 1 3 3 / 1 2
 C A / R E G I S T R Y (S T N)
 J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I)