

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4429725号
(P4429725)

(45) 発行日 平成22年3月10日(2010.3.10)

(24) 登録日 平成21年12月25日(2009.12.25)

(51) Int.Cl.

F 1

C21D 1/58	(2006.01)	C21D 1/58
C08L 23/00	(2006.01)	C08L 23/00
C08K 5/098	(2006.01)	C08K 5/098
C08K 5/138	(2006.01)	C08K 5/138

請求項の数 11 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2003-553013 (P2003-553013)
 (86) (22) 出願日 平成14年12月16日 (2002.12.16)
 (65) 公表番号 特表2005-513201 (P2005-513201A)
 (43) 公表日 平成17年5月12日 (2005.5.12)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2002/040291
 (87) 國際公開番号 WO2003/052146
 (87) 國際公開日 平成15年6月26日 (2003.6.26)
 審査請求日 平成17年12月2日 (2005.12.2)
 (31) 優先権主張番号 60/341,632
 (32) 優先日 平成13年12月18日 (2001.12.18)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 591131338
 ザ ルブリゾル コーポレイション
 THE LUBRIZOL CORPOR
 ATION
 アメリカ合衆国 オハイオ 44092,
 ウイクリフ レークランド ブールバード
 29400
 29400 Lakeland Bou
 levard, Wickliffe, O
 hio 44092, United S
 tates of America
 (74) 代理人 100078282
 弁理士 山本 秀策
 (74) 代理人 100062409
 弁理士 安村 高明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】急冷油組成物

(57) 【特許請求の範囲】

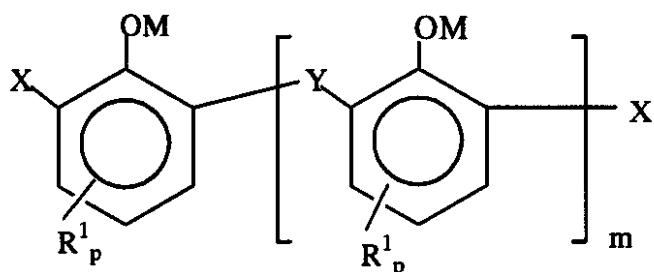
【請求項 1】

以下:

(1) 40 で、4 ~ 4.5 mm² sec⁻¹ の範囲の動粘度を有し、そして80% ~ 1 00% の飽和含量を有する、オイル; および

(2) 次式:

【化1】



10

(式中、各Mは、別個に、アルカリ金属であり、各R¹は、1個~60個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基であり、各pは、0~3の数であるが、但し、少なくとも1個のpは、少なくとも1であり、各Xは、別個に、H、CHOまたはCH₂OHであり、但し、少なくとも1個のXは、CH₂OHであり、各Yは、別個に、CH₂またはCH₂O

20

C H_2 であり、そして m は、0 ~ 10 の範囲である) により表わされるサリゲニン誘導体のアルカリ金属塩、
を含有する、急冷油組成物。

【請求項 2】

以下:

(3) 300 ~ 10, 000 の範囲の
【化 2】

\overline{M}_n

を有する脂肪族ポリオレフィン;

10

(4) ヒドロカルビル置換フェノール、サリチル酸、カルボン酸およびスルホン酸の金属塩、ならびにサリゲニン誘導体のアルカリ土類金属塩からなる群から選択されるメンバー; および

(5) エステル、アミド、エステル-アミド、イミド、アミン塩、酸-エステル、酸-アミドエステル-アミン塩、アミドアミン-塩および酸-アミン塩からなる群から選択される、ヒドロカルビル置換コハク酸誘導体からなる群から選択されるメンバー、
の少なくとも 1 種をさらに含有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記オイル(1)が、鉛油および/または合成油である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記アルカリ金属塩(2)が、リチウム塩、ナトリウム塩およびカリウム塩からなる群から選択される、請求項 1 に記載の組成物。

20

【請求項 5】

前記脂肪族ポリオレフィン(3)を含有し、ここで、該脂肪族ポリオレフィンが、3 個 ~ 8 個の炭素原子を含有する少なくとも 1 種の - オレフィンから誘導される、請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 6】

ヒドロカルビル置換フェノール、サリチル酸、カルボン酸およびスルホン酸の金属塩(4)からなる群から選択される少なくとも 1 種のメンバーを含有する、請求項 2 に記載の組成物。

30

【請求項 7】

(4) が、イオウまたはメチレンカップリングしたヒドロカルビル置換フェノールまたはサリチル酸の金属塩を含有する、請求項 6 に記載の組成物。

【請求項 8】

前記金属塩(4)が、45 ~ 90 の範囲の TBN(全塩基価)を有する、請求項 6 に記載の組成物。

【請求項 9】

ヒドロカルビル置換カルボン酸の金属塩を含有する、請求項 6 に記載の組成物。

【請求項 10】

ヒドロカルビル置換コハク酸エステル、アミド、エステル-アミド、イミド、アミン塩、酸-エステル、酸-アミドエステル-アミン塩、アミドアミン-塩および酸-アミン塩からなる群から選択される少なくとも 1 種のメンバー(5)を含有する、請求項 2 に記載の組成物。

40

【請求項 11】

金属を熱処理する方法であって、該方法は、該金属をその臨界温度より高い温度に加熱する工程、および、その後、該金属を急冷油浴に浸漬することによりそれを冷却する工程を包含し、該急冷油浴は、請求項 1 に記載の急冷油組成物を含有する、

方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

(発明の分野)

本発明は、金属、特に、鉄系金属（例えば、鋼鉄）を熱処理する際に使用される急冷油として有用なオイル組成物に関する。特に、本発明は、オイルおよびある種のサリゲニン誘導体を含有する急冷油組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

(発明の背景)

金属、特に、鉄系金属（とりわけ、炭素鋼および合金鋼のような金属合金）の所望の硬度特性および強度特性は、その金属物体を熱処理することにより、確実にされる。これらの特性は、通常、その金属における特定の物理的構造の確立に依存している。所望の物理的構造の製造は、その金属を構造が存在する温度まで加熱することにより、次いで、所望の時点で、その金属を高い温度から冷却している間に起こる内部構造の変化を阻止することにより、得られる。加熱した物体を急冷媒体で急冷することによる急速冷却により、冷却中の所望の時点での物理的変化を阻止することが可能となる。

10

【0003】

急冷媒体での急冷は、その金属の物理的変化が所望の時点（通常、最大硬度が得られる時点）で阻止されるような様式で、実行される。引き続いて、熱処理し急冷した物体は、低温での処理（アニーリングまたはテンパリング）にかけられ得、所望程度の粘稠度および延性が得られる。

20

【0004】

多年にわたって、鉱油ベースの急冷流体が使用してきた。以前には、水性急冷媒体が使用された。これらの水性流体は、非常に急速な冷却をもたらし、物体内には、過剰な量の内部応力が生じる。鉱油ベース流体は、この難点をなくしたが、しばしば、高い臨界冷却速度を有する材料から形成した部品において所望の特性を確実にして高い最大強度および硬度を生じるか高い塊-表面比の部品を急冷して最大深さまで硬度および強度を生じるのに十分に高い冷却速度がない。

【0005】

また、十分な耐久性、清浄度および粘稠度を有する急冷油を提供することが望まれている。耐久性とは、熱応力に晒した後の追加寿命を意味するのに対して、粘稠度は、長い間における一定の追加性能に関する。清浄度は、製品上の堆積物および/またはその染みの量に関し、コーラー試験を使用して測定される。

30

【0006】

鋼鉄を熱処理する詳細な記述は、the Metals Handbook, Desk Edition, Second Edition, J. R. Davis著、ASM International, Metals Park, OH, USA (1998) の961ページ以下で見られる。急冷の論述は、この教本の973~975ページで見られる。

【0007】

米国特許第2,340,724号は、急冷油組成物に関し、これは、そのオイルの応力低減特性を実質的に変えることなく、少なくとも22%の初期5秒急冷速度を有する急冷油組成物を生成するのに十分に制御した量で、軽鉱物急冷油および油溶性で熱安定性の高分子量イソオレフィン重合体生成物を含有する。1,000~10,000の分子量の重合体生成物（特に、イソブチレン重合体生成物）は、特に有利であると言われている。

40

【0008】

米国特許第3,489,619号は、オイル組成物に関し、これは、良好な高温安定性を有するとして記述されており、そして金属を急冷する熱移動オイルとして、有用である。このオイルは、主要割合の炭化水素潤滑油を含有し、これには、少量の高分子量モノカルボン酸、ジカルボン酸またはジカルボン酸無水物の助けを借りて、少量のアルカリ金属リン酸塩、ケイ酸塩またはホウ酸塩が分散されている。

【0009】

50

米国特許第3,567,640号は、急冷油組成物を記述しており、これは、主要量の石油（これは、100°Fで約40～約300SUSの範囲の粘度および250°Fを超えるフラッシュ点を有する）および約2重量%～約15重量%の急冷油添加剤（これは、少なくとも40の融点および50未満のアニリン点値を有する分解石油ストックの留出物から生成された油溶性石油樹脂である）から構成される。

【0010】

米国特許第3,855,014号は、改良された急冷油組成物を記述しており、これは、主要量の潤滑粘性のある急冷油；少量の少なくとも1種の炭素結合ポリフェネート金属化合物（これは、その組成物の抗汚染特性を改良するのに十分である）および少なくとも1種のナフチルアミン（これは、その組成物の酸化耐性を改良するのに十分である）を含有する。この組成物はまた、少量の少なくとも1種の特定のジアミン成分を含有し得、これらは、酸化耐性をさらに向上させると言われている。

【0011】

米国特許第5,015,404号は、以下を含有するオイル組成物を記述している：100重量部の基油であって、これは、鉱物性基油、合成基油およびそれらの混合物からなる群から選択される；および0.1～20重量部の硬化油であって、これは、石炭型タール、石炭型タールを分別することにより生成したオイル、石油を熱分解することにより得られる炭化水素（これは、200以上の沸点を有する）、石油を接触分解することにより得られる炭化水素（これは、200以上の沸点を有する）、石油を接触改質することにより得られる炭化水素（これは、200以上の沸点を有する）およびそれらの混合物からなる群から選択されるオイルを水素化することにより得られ、それにより、この硬化油は、350以上の温度で、その基油の水素供与特性の3倍以上の水素供与特性を有する。

【0012】

米国特許第5,250,122号は、熱処理油組成物を開示しており、これは、（A）少なくとも1種の基油であって、該基油は、鉱油および合成油からなる群から選択され、各々は、300ppm以下のイオウ含量を有する；および（B）サリチル酸のアルカリ土類金属塩からなる群から選択される少なくとも1種のメンバを含有する。また、以下を含有する熱処理油組成物も開示されている：（II）急冷用の種々の添加剤と共に、（I）基油であって、3～1000ppmのイオウ含量を有し、該（A）成分および（C）イオウおよびイオウ化合物からなる群から選択される少なくとも1種のメンバ。この熱処理オイル組成物は、高いオイル温度の条件下で急冷するのに適当であると言われ、輝度に優れた処理金属を得ることができ、歪みをできるだけ小さくできる。

【0013】

米国特許第5,376,186号は、3～1000ppmの全イオウ含量を有するように調節した基油を含む熱処理油組成物を記述しており、これは、以下を含有する：（A）少なくとも1種の基油であって、これは、300ppm以下のイオウ含量を有する鉱油および合成油から選択される；および（C）イオウおよびイオウ化合物からなる群から選択される少なくとも1種のメンバ；および（B）少なくとも1種の添加剤であって、これは、スルホン酸のアルカリ土類金属塩、フェノールのアルカリ土類金属塩、アルケニルコハク酸誘導体、脂肪酸またはその誘導体およびフェノール系およびアミン系酸化防止剤。上記熱処理油組成物は、優れた輝度を有し歪みが殆どない処理金属生成物を得るために、高オイル温度条件下にて、急冷するのに適当である。

【0014】

米国特許第5,487,796号は、金属（特に、合金鋼）を急冷する方法に関し、これは、テトラホウ酸ナトリウムの沸騰している水溶液中にて、その急冷浴にさらに気体を導入しつつ、急冷する物品を処理する工程を包含する。気体を供給することにより、広範囲の用途において、連続した操作が可能となり、従来の環境に優しくない急冷媒体（油）を使用しなくてもよくなる。

【0015】

10

20

30

40

50

米国特許第5,879,743号は、耐摩耗性硬化肉盛およびこのような硬化肉盛を塗布する方法を記述している。硬化肉盛するツール、器具または類似の品目に、細かく粉末化した耐摩耗性合金およびポリビニルアルコール(PVA)溶液スラリーが被覆される。あるいは、その金属表面には、PVA溶液の結合被覆が塗布され得、続いて、粉末化合金層が塗布される。このスラリーまたはPVA結合被覆を乾燥して、PVAマトリックスにて、合金の乾燥被膜を残した後、その金属表面は、真空中、不活性ガス雰囲気または水素雰囲気にて、この合金の融解温度まで加熱される。この融解被覆を有する金属品目は、熱処理されて、部分基板材料に、所望の機械的特性を与える。本発明の方法は、非金属の封入なしで、耐摩耗性硬化肉盛の滑らかで密な被覆を与える。

【0016】

10

米国特許第6,239,082号は、石油急冷油を記述しており、これは、加熱金属の高速冷却および金属硬化に有効であると記述されている。これらの石油急冷油は、天然および合成基油(これらは、約120の最低引火点を有する)と、ポリ(イソ)アルキレンおよびポリ(イソ)アルキレン無水コハク酸またはコハク酸の組合せとを含有する。加熱金属を冷却してそれを硬化し、冶金粘稠度を改良し、機械加工性を改良し、そして急冷した金属部品での残留物を少なくする方法もまた開示されており、これは、加熱した金属部品を急冷油で急冷する工程を包含し、この急冷油は、約120の最低フラッシュ点を有する天然または合成基油と、ポリ(イソ)アルキレンおよびポリ(イソ)アルキレン無水コハク酸またはコハク酸の組合せとを含有する。

【0017】

20

係属中の本願出願人に譲渡された特許出願事件番号第3097R号は、以下を含有する急冷油組成物に関する:(1)オイルであって、該オイルは、40で、約4~約45mm²sec⁻¹(約40~約210のSaybolt Universal Seconds(SUS))の範囲の動粘度(ASTM Test Method D-445)を有し、そして約80%~約100%の飽和含量を有する;(2)脂肪族ポリオレフィンであって、該脂肪族ポリオレフィンは、約300~約10,000の範囲の

【0018】

【化6】

 \overline{M}_n

30

を有する;および(3)以下からなる群のメンバーから選択される少なくとも1種のメンバー:(a)ヒドロカルビル置換フェノール、サリチル酸、カルボン酸およびスルホン酸の金属塩;および必要に応じて、(b)ヒドロカルビル置換コハク酸エステル、アミド、エステル-アミド、イミド、アミン塩、酸-エステル、酸-アミドエステル-アミン塩、アミドアミン-塩および酸-アミン塩からなる群のメンバーから選択される少なくとも1種のメンバー。

【0019】

本発明の急冷油は、耐久性、粘稠度および適当な急冷特性を与える。適当な急冷特性には、高い最大急冷速度および高い最大冷却速度温度(これは、その製作品と急冷油との間の蒸気障壁の崩壊を意味する)、および製作品が300に達した後、熱歪み/クラッキングを防止する低い冷却速度(6~8)が挙げられる。

40

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0020】

(発明の要旨)

本発明は、以下を含有する急冷油組成物に関する:

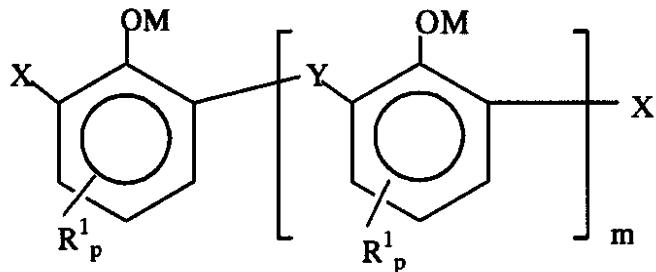
(1)オイルであって、該オイルは、40で、約4~約45mm²sec⁻¹(約40~約210のSaybolt Universal Seconds(SUS))の範囲の動粘度(ASTM Test Method D-445)を有し、そして約80%~約100%の飽和含量を有する;および

50

(2) サリゲニン誘導体のアルカリ金属塩であって、該アルカリ金属塩は、次式により表わされる：

【0021】

【化7】



10

ここで、各Mは、アルカリ金属であり、その素性、記載および他の記号は、下記のとおりである。

【0022】

任意の実施態様では、本発明の急冷油は、以下の少なくとも1種をさらに含有する：

(3) 脂肪族ポリオレフィンであって、該脂肪族ポリオレフィンは、約300～約10,000の範囲の

【0023】

20

【化8】

\overline{M}_n

を有する；および

(4) ヒドロカルビル置換フェノール、サリチル酸、カルボン酸およびスルホン酸の金属塩、およびヒドロカルビル置換サリゲニン誘導体のアルカリ土類金属塩からなる群から選択される少なくとも1種のメンバー；および

(5) ヒドロカルビル置換コハク酸エステル、アミド、エステル-アミド、イミド、アミン塩、酸-エステル、酸-アミドエステル-アミン塩、アミドアミン-塩および酸-アミン塩からなる群から選択される少なくとも1種のメンバー。

30

【0024】

(好ましい実施態様の詳細な説明)

本明細書中で使用する「ヒドロカルビル」または「炭化水素ベースの」との用語は、記述の基が、本発明の文脈内で、主として炭化水素的な性質を有することを意味する。これらには、事実上、純粋な炭化水素である基（すなわち、これらは、炭素および水素だけを含有する）が挙げられる。これらはまた、主として、基の炭化水素的な性質を変化させない置換基または原子を含有する基を含み得る。これらの置換基には、ハロ、アルコキシ、ニトロなどが挙げられ得る。これらの基はまた、ヘテロ原子を含有し得る。適当なヘテロ原子は、当業者に明らかであり、例えば、イオウ、窒素および酸素が挙げられる。従って、これらの基は、本発明の文脈内では、主として炭化水素的な性質を保持しているものの、鎖または環の中に存在する炭素以外の原子を含有し得るが、その他は炭素原子で構成されている。

40

【0025】

一般に、この炭化水素基または炭化水素ベースの基では、各10個の炭素原子に対し、約3個以下の非炭化水素置換基またはヘテロ原子、好ましくは、1個以下の非炭化水素置換基またはヘテロ原子が存在する。最も好ましくは、これらの基は、事実上、純粋な炭化水素であり、すなわち、本質的に、炭素および水素以外の原子を含有しない。

【0026】

本明細書および添付の請求の範囲で使用する単数形「a」、「a n」および「t h e」は、他に文脈で明らかに指示がなければ、複数の指示物を含むことに注目すべきである。

50

それゆえ、単数形「a」、「an」および「the」は、複数を含む；例えば、「an a m i n e」には、同じ種類のアミンの混合物を含む。他の例として、単数形「a m i n e」は、文脈で他に明らかに指示されていなければ、単数および複数の両方を含むと解釈される。

【0027】

(オイル)

本発明の急冷油組成物は、少なくとも1種のオイルを含有し、該オイルは、40で、約4～約45 mm² sec⁻¹ (約40～約210のSUS) の範囲の動粘度 (ASTM Test Method D-445) を有し、そして約80%～約100%の飽和含量を有する。鉱油および合成油の両方が有用である。これらのオイルの混合物は、有用である。好ましい1実施態様では、このオイルは、パラフィン系鉱油 (特に、溶媒精製したパラフィン油) である。他の好ましい実施態様では、このオイルは、約10～約18 mm² sec⁻¹ (約60～約90のSUS) の動粘度を有する水素処理した鉱油である。さらに他の好ましい実施態様では、このオイルは、ポリ- -オレフィンオリゴマー、好ましくは、ポリオクテンまたはポリデセンオリゴマーである。

【0028】

有用なオイルの例には、Excel/Paralube 70N、Excel/Paralube 75HC (共に、Pennzoil/Conoco製) およびErgon (登録商標) Hygold P70Nが挙げられる。

【0029】

(2) サリゲニン誘導体のアルカリ金属塩

本発明の急冷油組成物は、ヒドロカルビル置換サリゲニン誘導体のアルカリ金属塩からなる群から選択される少なくとも1種のメンバーを含有する。これらの金属塩は、酸性または中性であり得る。これらの急冷油組成物は、通常、その急冷油組成物の全重量を基準にして、約0.05重量%～約4重量%、さらに多くの場合、約0.1重量%～約2重量%の範囲の量で、アルカリ金属塩を含有する。

【0030】

金属塩中に存在している金属の相対量は、頻繁には、「金属比」 (MRと略す) との表現で示され、これは、「標準の」化学量論量と比較して、存在している金属の当量数として、定義される。それゆえ、例えば、酸塩は、化学量論量未満の金属を含有し、そして金属比 (MR) < 1 を有する。中性塩、すなわち、実質的に化学量論量の金属を含有するものは、約1の金属比を有する。本発明の目的のために、ヒドロカルビル置換サリゲニン誘導体のアルカリ金属塩の金属比は、約0.5～約5、好ましくは、約0.5～約2の範囲である。

【0031】

本発明で使用される金属塩の塩基度は、一般に、全塩基価 (TBN) によって表わされる。TBNは、その金属塩の塩基度の全てを中和するのに必要な酸 (過塩素酸または塩酸) の量である。酸の量は、炭酸カリウム当量として、表わされる。全塩基価は、ASTM D-2896で記述された手順により、決定される。典型的には、この金属塩は、約45～約900、好ましくは、約100～約400の範囲のTBNを有する。

【0032】

サリゲニンはまた、サリチルアルコールおよびo-ヒドロキシベンジルアルコールとして知られているが、以下の構造により表わされる：

【0033】

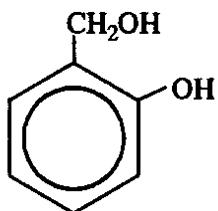
10

20

30

40

【化9】

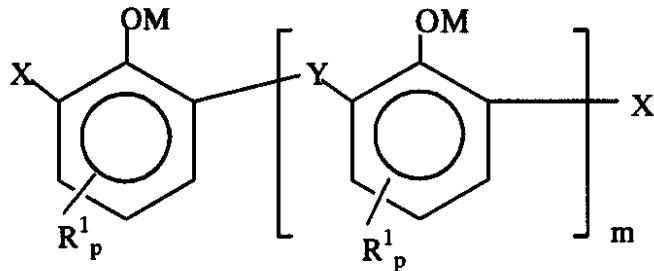


本発明のサリゲニン誘導体のアルカリ金属塩は、次式により表わすことができる：

【0034】

【化10】

10



ここで、Mは、アルカリ金属であり、他の記号の素性、記載および量は、下記のとおりである。アルカリ金属は、C R C H a n d b o o k o f C h e m i s t r y a n d P h y s i c s , 7 3 版、D a v i d R . L i d e , E d i t o r - i n - C h i e f , C R C P r e s s , B o c a R a t o n , F L , U S A (1 9 9 2 - 1 9 9 3) 20 で提示されているように、元素の周期律表の第1族のものであり、特に、リチウム、ナトリウムおよびカリウムである。その金属塩は、1種またはそれ以上のアルカリ金属を含有し得る。

【0035】

この化合物は、「Y」基で結合した1個の芳香環または複数の芳香環を含有し「X」基もまた含有する。それゆえ、「m」は、0～10であり得る。このことは、このような環の数が、典型的には、1個～約11個であることを意味するが、「m」の上限は、重要な変数ではないことが理解できるはずである。好ましくは、mは、2～9、さらに好ましくは、3～6である。

【0036】

これらの環の少なくとも1個の環、好ましくは、それらの環の殆どは、少なくとも1個のR¹置換基を含有し、これは、ヒドロカルビル基、好ましくは、アルキル基であり、1個～60個の炭素原子、さらに好ましくは、7個～18個の炭素原子を含有する。R¹基は、通常、種々の鎖長の混合物を含有し、その結果、前述の数は、通常、R¹基の炭素原子の平均数（数平均）に相当する。この構造内の各環は、0個、1個、2個または3個のこのようなR¹基（すなわち、各pは、0、1、2または3であり、最も典型的には、1である）で置換され、所定分子内の異なる環は、異なる数のこのような置換基を含有し得る。この分子内の少なくとも1個の芳香環は、少なくとも1個のR¹基を含有しなければならず、分子内の全てのR¹基内の全炭素原子数は、少なくとも7個、好ましくは、少なくとも12個であるべきである。

【0037】

上記構造では、X基およびY基は、その芳香族分子との縮合反応により、ホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒド源から誘導された基と見なされ得る。対象分子内にてXおよびYの種々の種が存在し得るとき、Xを含有する最も一般的な種には、-CHO（アルデヒド官能性）および-CH₂OH（ヒドロキシメチル官能性）がある；同様に、Yを含有する最も一般的な種には、-CH₂-（メチレン架橋）および-CH₂OCH₂-（エーテル架橋）がある。上記物質の試料中のこれらの種の相対モル量は、各炭素核および水素

20

30

40

50

核が独特の環境を有し特有の信号を生じるので、 $^1\text{H} / ^{1,3}\text{C}$ NMRにより決定され得る。そのエーテル結合である $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ に対する信号は、この物質のモル量の正しい計算を行うために、2個の炭素原子の存在について補正しなければならない。このような補正は、当業者の能力の範囲内である。

【0038】

Xは、少なくとも部分的には、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ であり、このような $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基は、X基およびY基の5～50モル%、好ましくは、X基およびY基の10～30モル%を占める。

【0039】

もし、mが1以上であるなら、X基の1個は、-Hであり得る。 10

【0040】

好ましい実施態様では、Xは、少なくとも部分的には、 $-\text{CHO}$ であり、このような $-\text{CHO}$ 基は、X基およびY基の少なくとも約1モル%で約40モル%までを占める。

【0041】

好ましくは、 CHO 基は、X基およびY基の約1～約20モル%、より好ましくはX基およびY基の約1～約10モル%を含む。

【0042】

mが0ではない実施態様では、Yは、少なくとも部分的には、 $-\text{CH}_2-$ であり、このような $-\text{CH}_2-$ 基は、X基およびY基の約25～約80モル%、好ましくは、X基およびY基の約35～約75モル%を占める。 20

【0043】

他の実施態様では、Yは、少なくとも部分的には、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ であり、このような $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 基は、X基およびY基の約5～約30モル%、好ましくは、X基およびY基の約10～約25モル%を占める。

【0044】

種々のX基およびY基の相対量は、ある程度まで、これらの分子の合成条件に依存している。多くの条件下にて、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 基の量は、他の基に比べて比較的に少なく、約10～約15モル%で、適当に一定である。

【0045】

本発明の金属塩を製造する際に有用な酸性有機化合物は、ヒドロカルビル置換サリゲニン誘導体、すなわち、ヒドロカルビル置換2-ヒドロキシベンジルアルコール誘導体を含有する。 30

【0046】

以下の実施例は、本発明の急冷油組成物を調製する際に有用なサリゲニン誘導体のいくつかのアルカリ金属塩を例示している。これらの実施例は、例示しているにすぎず、本発明の範囲を限定するのとは解釈されない。特に明記しない限り、全ての部およびパーセントは、重量基準であり、そして全ての温度は、摂氏である。全ての分析値は、分析による。濾過は、ケイソウ土濾過助剤を使用する。

【実施例】

【0047】

(実施例1)

攪拌機、サーモウェルおよび冷水冷却器を備え付けた反応器に、鉛油335部、パラ-ドデシルフェノール500部および水道水2.5部を充填する。これらの物質を、攪拌しつつ、35まで加熱するのに続いて、91%パラホルムアルデヒド126部に次いで、NaOH(4部)および鉛油51部を急速に加える。その混合物を79まで加熱し、その温度で1時間保持する。これらの物質を60まで冷却するのに続いて、NaOH(56部)を加える。これらの物質を100まで加熱し、その温度で1時間保持するのに続いて、鉛油126部を加える。これらの物質を、120で、減圧下にて、0.5時間ストリップし、次いで、濾過する。その濾液は、2.42%のNa、7.73%のSO₄灰分およびTBN57を含有する。 50

【0048】

(実施例2)

水10部を使用し、NaOHをLiOH-H₂O(64部-これは、2.8部と61.2部とに分けて加える)で置き換えたこと以外は、実施例1の手順を繰り返す。20mmHgで、真空ストリッピングする。その濾液は、0.9%のLi、7.05%のLi₂SO₄灰分およびTBN74を含有している。

【0049】

(実施例3)

LiOH-H₂OをKOH(84部-これは、7部と77部とに分けて加える)で置き換えて、実施例2の手順を繰り返す。その濾液は、3.3%のK、7.3%のK₂SO₄灰分およびTBN45を含有している。

10

【0050】

上述のように、本発明の急冷油組成物は、以下の少なくとも1種をさらに含有し得る：

(3)脂肪族ポリオレフィンであって、該脂肪族ポリオレフィンは、約300～約10,000の範囲の

【0051】

【化11】

 \overline{M}_n

を有する；

20

(4)ヒドロカルビル置換フェノール、サリチル酸、カルボン酸およびスルホン酸の金属塩、ならびにサリゲニン誘導体のアルカリ土類金属塩からなる群から選択される少なくとも1種のメンバー；および

(5)ヒドロカルビル置換コハク酸エステル、アミド、エステル-アミド、イミド、アミン塩、酸-エステル、酸-アミドエステル-アミン塩、アミドアミン-塩および酸-アミン塩からなる群から選択される少なくとも1種のメンバー。

【0052】

(ポリオレフィン)

本発明の急冷油組成物は、さらに、(3)約300～約10,000、好ましくは、約500～約5,000、さらに多くの場合、約1,000～約3,000、しばしば、約1,500～約3,000の範囲の

30

【0053】

【化12】

 \overline{M}_n

を有するポリオレフィンを含有し得る。

【0054】

好ましい1実施態様では、このポリオレフィンは、3個～約8個の炭素原子を含有する少なくとも1種の-オレフィンから誘導した脂肪族ポリオレフィンである。1種より多いオレフィンから誘導したポリオレフィン、例えば、エチレン-プロピレン共重合体は、有用である。ポリプロピレンおよびポリブチレン(特に、ポリイソブチレン)が好ましい。ポリイソブチレンは、特に好ましい。

40

【0055】

他の好ましい実施態様では、このポリオレフィンは、少なくとも1種のオレフィン(好ましくは、これは、約3個～約8個の炭素原子を含有し、オレフィンの全モル数とポリエンのモル数との比は、約100:1～約1:1、好ましくは、25:1～1:2、最も好ましくは、15:1～1:1の範囲である)から誘導したオレフィン-ポリエン(好ましくは、ジエン、特に好ましくは、非共役ジエン)共重合体である。好ましい実施態様では、このオレフィンは、イソブチレンである。この種の有用な重合体は、例えば、BASFおよびBP Chemicalsから市販されている。

50

【0056】

1 実施態様では、このポリオレフィンは、共重合体の

【0057】

【化13】

M_n

をベースにした共重合体 1 モルあたり約 0.5 ~ 約 5 モルのジエン誘導単位を含有するオレフィン - ジエン共重合体である。他の実施態様では、このポリオレフィンは、オレフィン - ジエン共重合体であり、ここで、そのオレフィンは、3 個 ~ 約 8 個の炭素原子を含有し、オレフィンとポリエンとの比は、約 250 : 1 ~ 約 1 : 4、好ましくは、25 : 1 ~ 1 : 2、最も好ましくは、15 : 1 ~ 1 : 1 の範囲である。これらの実施態様の各々では、このオレフィンは、イソブチレンを含有する。オレフィン - ジエン共重合体の例には、ブチルゴム（イソブチレン - イソブレン）および市販のエチレン - プロピレン - ジエンターポリマー（これは、TRILENE（登録商標）の商品名称で、Uniroyal Chemicals から市販されている）が挙げられる。

【0058】

（追加金属塩）

本発明の急冷油組成物は、（4）少なくとも 1 種の追加金属塩、すなわち、ヒドロカルビル置換フェノール、サリチル酸、カルボン酸およびスルホン酸の金属塩からなる群から選択されるメンバーをさらに含有し得る。この追加金属塩はまた、サリゲニン誘導体のアルカリ土類金属塩であり得る。これらの金属塩は、酸性、中性または塩基性であり、しばしば、「オーバーベース化」と呼ばれる。本発明の目的のために、フェノールおよびサリチル酸の金属塩およびサリゲニン誘導体のアルカリ土類金属塩の金属比は、約 0.5 ~ 約 5、好ましくは、約 0.5 ~ 約 2 の範囲であり、スルホン酸の金属塩の金属比は、約 1 ~ 約 20、好ましくは、約 1 ~ 約 3 の範囲である。

【0059】

本発明で使用される追加金属塩の塩基度は、一般に、上で定義した全塩基価 TBN によって表わされる。典型的には、この金属塩は、約 45 ~ 約 900、好ましくは、約 100 ~ 約 800 の範囲の TBN を有する。

【0060】

これらの追加金属塩およびそれらを調製する技術は、当業者に周知である。中性塩および酸性塩は、一般に、その酸性反応物と金属反応物とを接触させて塩を形成することにより、調製される。オーバーベース化物質は、酸性物質（典型的には、無機酸または低級カルボン酸、好ましくは、二酸化炭素）と、酸性有機化合物を含有する混合物、反応媒体（これは、該酸性有機物質用の少なくとも 1 種の不活性有機溶媒、化学量論的に過剰な金属塩基および促進剤を含有する）とを反応させることにより、調製される。

【0061】

追加金属塩を製造する際に有用な酸性有機化合物には、カルボン酸、スルホン酸、フェノールまたはそれらの 2 種またはそれ以上の混合物が挙げられる。

【0062】

サリチル酸は、フェノールおよびカルボン酸の両方と見なされる。サリチル酸は、脂肪族炭化水素置換サリチル酸であり得、ここで、各脂肪族炭化水素置換基は、置換基 1 個あたり、平均して、少なくとも約 8 個の炭素原子を含有する。

【0063】

本発明で有用なスルホン酸には、スルホン酸およびチオスルホン酸が挙げられる。これらのスルホン酸には、単核または多核の芳香族または環状脂肪族化合物が挙げられる。スルホン酸の例証的な例には、ヒドロカルビル置換ナフタレンスルホン酸、ヒドロカルビル置換ベンゼンスルホン酸、石油スルホン酸などが挙げられる。

【0064】

本発明で使用される金属塩を製造する際に有用なフェノールは、式 (R₁)_a - Ar -

10

20

40

50

(O H)_bで表わすことができ、ここで、R₁は、炭化水素基である；Arは、芳香族基である；aおよびbは、別個に、少なくとも1であり、aおよびbの合計は、2から、Arの芳香核上の置換可能ハロゲンの数までの範囲である。

【0065】

本明細書中では、「フェノール」との用語を使用しているものの、この用語は、単核および多核の両方の芳香族化合物を意味することができるはずである。多核基は、縮合型（ここで、芳香核は、2個の点で、他の核と縮合されている）または結合型（ここで、少なくとも2個の核（単核または多核のいずれかの芳香族）は、架橋結合を介して、互いに結合されている）であり得る。

【0066】

サリゲニン誘導体は、X基およびY基の分布が米国特許第6,310,009号で示したように変えられているという条件で、本明細書中で記述したものと類似している。

【0067】

これらの塩基性金属塩を製造する際に有用な金属化合物は、一般に、任意の第1族、第2族、第11族または第12族金属化合物（C R C H a n d b o o k o f C h e m i s t r y a n d P h y s i c s , 73版で記載の上述の元素の周期律表を参照）である。第1族金属は、アルカリ金属（ナトリウム、カリウム、リチウムなど）である。第2族金属は、アルカリ土類金属（例えば、マグネシウム、カルシウム、バリウムなど）である。第11族金属には、例えば、銅が挙げられ、そして第12族金属には、亜鉛、カドミウムが挙げられる。

【0068】

この塩基性金属塩を形成するには、酸性物質が使用される。促進剤は、これらの塩基性金属組成物への金属の取り込むを促進するのに使用される化学物質である。適当な促進剤の特に包括的な論述は、米国特許第2,777,874号、第2,695,910号および第2,616,904号で見られる。

【0069】

この追加金属塩の金属は、好ましくは、アルカリおよび/またはアルカリ土類金属の少なくとも1種を含有する。好ましい1実施態様では、この追加金属塩は、アルカリ土類金属塩である。上述のように、この追加金属塩がサリゲニン誘導体の1種であるとき、その金属は、アルカリ土類金属である。

【0070】

1実施態様では、この追加金属塩は、イオウまたはメチレンをカップリングしたヒドロカルビル置換フェノールまたはサリチル酸の金属塩を包含する。1実施態様では、この追加金属塩は、ヒドロカルビル置換フェノールの金属塩を包含する。他の実施態様では、この追加金属塩は、MgまたはCaメチレンカップリングしたC₇~₁₅脂肪族基置換フェネートを包含し、他の実施態様では、ヒドロカルビル置換サリゲニン誘導体のアルカリ土類金属塩を包含する。

【0071】

好ましい1実施態様では、この追加金属塩は、ヒドロカルビル置換サリチル酸の金属塩を包含し、他の実施態様では、ヒドロカルビル置換スルホン酸の金属塩を包含し、さらに他の実施態様では、ヒドロカルビル置換カルボン酸の金属塩を包含する。

【0072】

これらの追加金属塩の2種またはそれ以上の混合物は、使用され得る。

【0073】

（ヒドロカルビル置換コハク酸誘導体）

本発明の急冷油組成物は、(5)ヒドロカルビル置換コハク酸誘導体をさらに含有し得、該ヒドロカルビル置換コハク酸誘導体は、エステル、アミド、エステル-アミド、イミド、アミン塩、酸-エステル、酸-アミドエステル-アミン塩、アミドアミン-塩および酸-アミン塩からなる群から選択される。そのヒドロカルビル置換基は、典型的には、約500~約5000、好ましくは、約900~約2500の範囲の

10

20

30

40

50

【0074】

【化14】

 $\overline{M_n}$

を有する。

【0075】

これらのコハク酸誘導体は、当業者に周知である。

【0076】

本発明の急冷油組成物中にて、これらの任意の成分の1種またはそれ以上が存在しているとき、それらは、典型的には、約0.2重量%～約10重量%、好ましくは、約0.2重量%～約5重量%の脂肪族ポリオレフィン(3)、および/または全体で、0.2重量%～約10重量%、しばしば、約5重量%のヒドロカルビル置換フェノール、サリチル酸およびスルホン酸の金属塩、および/または約0.1重量%～約5重量%、しばしば、約4重量%のヒドロカルビル置換コハク酸エステル、アミド、エステル-アミド、イミド、アミン塩、酸-エステル、酸-アミド、エステル-アミン塩、アミドアミン-塩および酸-アミン塩の少なくとも1種を含有する。

【0077】

1実施態様では、この組成物は、オイルおよびサリゲニン誘導体のアルカリ金属塩に加えて、約0.2重量%～約5重量%の脂肪族ポリオレフィン(3)、約0.2重量%～約5重量%の(4)ヒドロカルビル置換フェノール、サリチル酸およびスルホン酸の少なくとも1種の金属塩を含有し得、ここで、(3)：(4)の重量比は、約10：1～約1：10の範囲である。

【0078】

他の実施態様では、この組成物は、オイルおよびサリゲニン誘導体のアルカリ金属塩に加えて、約0.2重量%～約5重量%の脂肪族ポリオレフィン(3)、全体で、約0.2重量%～約4重量%の(4)少なくとも1種の追加金属塩(これは、ヒドロカルビル置換フェノール、サリチル酸およびスルホン酸の金属塩からなる群から選択される)；および全体で、約0.1重量%～約4重量%の(5)少なくとも1種のヒドロカルビル置換コハク酸誘導体(これは、アミド、イミド、アミン塩、酸-アミドおよび酸-アミン塩からなる群から選択される)を含有し得、ここで、ポリオレフィン：金属塩：コハク酸誘導体の重量比は、約(20～40)：(40～70)：(10～20)の範囲である。

【0079】

本発明はまた、金属を熱処理する方法に関し、該方法は、該金属をその臨界温度より高い温度に加熱する工程、その後、該金属を急冷油浴に浸漬することによりそれを冷却する工程を包含し、該急冷油浴は、本発明の急冷油組成物を含有する。

【0080】

これらの追加成分は、任意の順序で、そこに加える個々の成分として、この基油に取り込まれ得る。あるいは、これらの追加成分は、適当な比で、所望の添加剤を含有する濃縮物として、この基油に加えられ、これは、その基油に取り込むとき、所望量の各添加剤を含有する仕上げ急冷油組成物を提供する。

【0081】

以下の実施例は、本発明の急冷油組成物を調製するのに使用される添加剤濃縮物を例示する。全ての部は、重量部であり、特に明記しない限り、純粋な化学物質(すなわち、オイルおよび希釈剤を含まない基準)である。

【0082】

【表1】

表1

実施例番号：	A	B	C	D	E	F
重量部						
実施例1の生成物		10				
実施例2の生成物			10	10	10	10
実施例3の生成物	50					
ポリイソブチレン (M_n 約1700)	25	25	30	30	30	30
Ca (MR 0.85) Me C ₁₂ - フェノール(55%オイル)			60		50	
Mg (MR 0.8) Me C ₁₂ - サリゲニン(50%オイル)		50		60		50
ポリイソブテニル (M_n 約1700)スクシンイミド(55%オイル)	25	15			10	10

10

20

30

Me : メチレンカップリングした

以下の表の実施例は、本発明の急冷油組成物を例示する。全ての部は、重量部である。これらの実施例の組成物の量（サリゲニン誘導体のアルカリ金属塩および添加剤濃縮物）は、任意の希釈剤（もし存在するなら）を含めた「調製基準」で、使用される。

【0083】

【表2】

表2

Excel/Paralube 70 N +

実施例番号：	I	II	III	IV
重量部				
2	2	4		
3			2	4

40

【0084】

【表3】

表3

Excel/Paralube 75-HC +

実施例番号:	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
実施例の生成物	重量部						
1	2						
2		2					
3			2				
A				2	4	6	
B							2

10

【0085】

【表4】

表4

Ergon Hygold P70N +

実施例番号:	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX
実施例の生成物	重量部							
C	2	4						
D			2	4				
E					2	4		
F							2	4

20

これらのオイルの各々の一部を、市販の急冷油と同様に、1時間あたり10リットルで通気しつつ、170で、22時間加熱することにより、熱応力をかけ、そして応力を加えなかった急冷油試料に対して試験する。

【0086】

各試料を、1分間クエンチ試験および3時間パネルコーラー試験にかける。クエンチ試験は、その急冷油試料の冷却特性を定量し、パネルコーラー試験は、この急冷油試料が熱い金属表面で堆積物を染色および/または形成する傾向を測定する。対応する熱応力オイル試料と非応力オイル試料との間で類似の結果が得られたことは、これらの試験油の耐久性および粘稠度を示している。

30

【0087】

上記物質のいくつかは、その最終調合物中にて、相互作用し得、その結果、この最終調合物の成分は、最初に加えたものとは異なり得ることが知られている。例えば、金属イオン（例えば、清浄剤の）は、他の分子の他の酸性部位に移動できる。そのように形成された生成物は、本発明の組成物をその目的用途で使用する際に形成される生成物を含めて、簡単には記述できない場合がある。それにもかかわらず、全てのこのような改良および反応生成物は、本発明の範囲内に入る；本発明は、上記成分を混合することにより調製される組成物を包含する。

40

【0088】

実施例を除いて、他に明らかに指示がなければ、物質の量を特定している本記述の全ての数値量、反応条件、分子量、炭素原子数などは、「約」という用語により修飾されることが分かる。他に指示がなければ、本明細書中で言及した各化学物質または組成物は、その異性体、副生成物、誘導体、および市販等級の物質中に存在すると通常考えられているような他のこのような物質を含有し得る、市販等級の物質であると解釈されるべきである。しかしながら、各化学成分の量は、他に指示がなければ、市販等級の物質に通常存在し得る溶媒または希釈油を除いて、提示されている。本明細書中で示した上限および下限の量、範囲および比は、別個に組み合わされ得ることが分かる。本明細書中で使用する「本

50

質的になる」との表現には、問題の組成物の基本的で新規な特性に著しく影響を与えない物質が含まれていてもよい。

【 0 0 8 9 】

本発明は、その好ましい実施態様に関連して説明しているものの、それらの種々の変更は、本明細書を読めば、当業者に明らかなことが理解されるべきである。従って、本明細書中で開示の発明は、添付の請求の範囲に入るこれらの変更を含むべく意図されていることが理解されるべきである。

フロントページの続き

(74)代理人 100113413

弁理士 森下 夏樹

(72)発明者 スイート, ウィリアム アール.

アメリカ合衆国 オハイオ 44143, リッチモンド ハイツ, グリーテン ロード 49
03

(72)発明者 カルハン, サンジャイ

アメリカ合衆国 サウス カロライナ 29303, スpartanburg, ノース リバー ヒ
ルズ ドライブ 155

審査官 平塚 義三

(56)参考文献 米国特許第6310009(US, B1)

米国特許第2599761(US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C21D 1/58