

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5129960号
(P5129960)

(45) 発行日 平成25年1月30日(2013.1.30)

(24) 登録日 平成24年11月9日(2012.11.9)

(51) Int.Cl.

F I

C 1 O M 105/38 (2006.01)

C 1 O M 105/38

C 1 O M 145/22 (2006.01)

C 1 O M 145/22

C 1 O N 30/00 (2006.01)

C 1 O N 30:00

Z

C 1 O N 30/02 (2006.01)

C 1 O N 30:02

請求項の数 16 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2006-523911 (P2006-523911)
 (86) (22) 出願日 平成16年8月10日(2004.8.10)
 (65) 公表番号 特表2007-502887 (P2007-502887A)
 (43) 公表日 平成19年2月15日(2007.2.15)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2004/025816
 (87) 国際公開番号 W02005/019395
 (87) 国際公開日 平成17年3月3日(2005.3.3)
 審査請求日 平成19年8月9日(2007.8.9)
 (31) 優先権主張番号 60/496,535
 (32) 優先日 平成15年8月20日(2003.8.20)
 (33) 優先権主張国 米国(US)
 (31) 優先権主張番号 10/901,578
 (32) 優先日 平成16年7月29日(2004.7.29)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 505066718
 コグニス・アイピー・マネージメント・ゲ
 ゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル
 ・ハフツング
 Cognis IP Managemen
 t GmbH
 ドイツ連邦共和国, 40589デュッセル
 ドルフ, ヘンケルストラッセ, 67
 (74) 代理人 110000202
 新樹グローバル・アイピー特許業務法人
 (72) 発明者 ゼーラー, ユージン
 アメリカ合衆国 オハイオ州 45069
 , ウェスト チェスター, シナモン ウッ
 ズ ドライブ 7449

前置審査

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 向上した性能を有する複合ポリオールエステル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a 1) トリメチロールプロパン残基;
 (b 1) 炭素原子 18 の飽和ジカルボン酸残基; 及び
 (c 1) 炭素原子 8 ~ 10 の飽和モノカルボン酸残基を有する複合ポリオールエステル
 又は

(a 2) トリメチロールプロパン残基;
 (b 2) 炭素原子 18 の不飽和ジカルボン酸残基; 及び
 (c 2) 炭素原子 18 の不飽和モノカルボン酸残基を有する複合ポリオールエステル
 を含む潤滑剤組成物。

【請求項 2】

(a) および (b) が、モル比 0.001 : 1 ~ 1000 : 1 で存在する請求項 1 に記
 載の組成物。

【請求項 3】

(a) および (b) が、モル比 0.1 : 1 ~ 800 : 1 で存在する請求項 1 に記載の組
 成物。

【請求項 4】

(a) および (b) が、モル比 1 : 1 ~ 500 : 1 で存在する請求項 1 に記載の組成物
 。

【請求項 5】

極圧添加剤、消泡剤、流動点降下剤、錆止め剤または防食剤、酸化防止剤、洗浄剤、分散剤、煙抑制剤、炭化水素系希釈剤、安定剤、染料、または顔料からなる群から選択される添加剤をさらに含む請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

前記複合ポリオールエステルが、組成物の重量に対して 0.1 ~ 100 重量%の量で組成物中に存在する請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 7】

前記複合ポリオールエステルが、組成物の重量に対して 25 ~ 100 重量%の量で組成物中に存在する請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 8】

前記複合ポリオールエステルが、組成物の重量に対して 50 ~ 100 重量%の量で組成物中に存在する請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 9】

(a1) トリメチロールプロパン残基；
(b1) 炭素原子 18 の飽和ジカルボン酸残基；及び
(c1) 炭素原子 8 ~ 10 の飽和モノカルボン酸残基を有する複合ポリオールエステル又は

(a2) トリメチロールプロパン残基；
(b2) 炭素原子 18 の不飽和ジカルボン酸残基；及び
(c2) 炭素原子 18 の不飽和モノカルボン酸残基を有する複合ポリオールエステルを潤滑剤に添加することを含む潤滑剤組成物の生分解性を高めるプロセス。

【請求項 10】

(a) および (b) が、モル比 0.001 : 1 ~ 1000 : 1 で存在する請求項 9 に記載のプロセス。

【請求項 11】

(a) および (b) が、モル比 0.1 : 1 ~ 800 : 1 で存在する請求項 9 に記載のプロセス。

【請求項 12】

(a) および (b) が、モル比 1 : 1 ~ 500 : 1 で存在する請求項 9 に記載のプロセス。

【請求項 13】

前記組成物が、極圧添加剤、消泡剤、流動点降下剤、錆止め剤または防食剤、酸化防止剤、洗浄剤、分散剤、煙抑制剤、炭化水素系希釈剤、安定剤、染料、または顔料からなる群から選択される添加剤をさらに含む請求項 9 に記載のプロセス。

【請求項 14】

前記複合ポリオールエステルが、組成物の重量に対して 0.1 ~ 100 重量%の量で組成物中に存在する請求項 9 に記載のプロセス。

【請求項 15】

前記複合ポリオールエステルが、組成物の重量に対して 25 ~ 100 重量%の量で組成物中に存在する請求項 9 に記載のプロセス。

【請求項 16】

前記複合ポリオールエステルが、組成物の重量に対して 50 ~ 100 重量%の量で組成物中に存在する請求項 9 に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

その潤滑剤が土壌および水路、例えば河川、海、および湖に漏れ出る可能性がある用途で使用される、生分解性潤滑剤を開発することが常に必要とされている。二サイクルエンジンオイル、カタパルトオイル、作動液、掘穿泥水、水タービンオイル、グリース、ギヤ潤滑剤、緩衝器液 (shock absorber fluid)、可塑剤、内部潤滑剤等の生分解性潤滑剤用

10

20

30

40

50

途用のベースストックは、既存の潤滑剤と比較して、向上した生分解性、高い粘度指数、優れた潤滑性、優れた抗乳化度、優れた添加剤溶解性、低い密度等など、ますます厳しい基準を満たさなければならない。

【 0 0 0 2 】

上記の条件を満たす可能性を有する種類の化合物は、ジカルボン酸とポリオール、特に三官能性ポリオールとのポリオールエステルである複合エステルである。かかるポリオールの例は、その全開示内容が参照により本明細書に組み込まれる、米国特許第 5 , 9 1 2 , 2 1 4 号に記載されている。

【 0 0 0 3 】

しかしながら、アジピン酸などの短鎖ジカルボン酸残基を含有する複合ポリオールエステルは、より高い粘度（より高い平均分子量）のタイプで、低下した生分解性、抗乳化度、潤滑性および添加剤溶解性を示すことが多いことが見出されている。「二量体」酸などの長鎖ジカルボン酸残基（C 3 6 ~ 5 4 二官能性）を含有する複合ポリオールエステルは、より高い粘度（より高い平均分子量）のタイプで、低下した生分解性および抗乳化度を示すことが多いことも確認されている。

10

【 0 0 0 4 】

本出願は、2003年8月20日出願の係属中の米国仮出願第 6 0 / 4 9 6 , 5 3 5 号の特典を請求する。

【 発明の開示 】

【 0 0 0 5 】

20

潤滑剤ベースストックは、多官能性アルコール残基および炭素原子約 9 ~ 約 2 2 個を含有する飽和もしくは不飽和ジカルボン酸残基を有する複合ポリオールエステルで構成される。かかるエステルは、向上した生分解性および粘度指数を示す高粘度エステルである。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 0 6 】

実施される実施例以外で、またはその他に指定される場合、成分または反応条件の量を表すすべての数は、すべての場合において「約」という用語によって修正されることを理解されたい。

本明細書で使用される「残基」という用語は、エステル化反応におけるポリオールまたはジカルボン酸の反応後にポリマー中に残るポリオールまたはジカルボン酸の一部を意味する。

30

【 0 0 0 7 】

本発明による複合エステルを製造するために使用することができるポリオールは、2 個以上のヒドロキシル基を有するポリオールである。適切なポリオールの例としては、限定されないが、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコール、ペンタエリトリトール、ジペンタエリトリトール、およびグリセロールが挙げられる。本発明で使用するのに特に好ましいポリオールはトリメチロールプロパンである。

40

【 0 0 0 8 】

使用することができる適切な飽和または不飽和二酸としては、炭素原子約 9 ~ 約 2 2 個を有する二酸が挙げられる。本発明で使用するのに特に好ましい二酸は、その開示内容全体が参照により本明細書に組み込まれる、米国特許第 5 , 2 5 4 , 4 6 6 号に記載の生体酸化（biooxidation）プロセスによってオレフィン酸から製造される飽和または不飽和 C₁₈ジカルボン酸である。

ポリオールおよび二酸は通常、モル比約 0 . 0 0 1 ~ 1 0 0 0 : 1、好ましくは約 0 . 1 ~ 8 0 0 : 1、最も好ましくは約 1 ~ 5 0 0 : 1 で使用される。

【 0 0 0 9 】

本発明による複合ポリオールエステルは、その開示内容全体が参照により本明細書に組

50

み込まれる、米国特許第 5, 912, 214 号に記載のプロセスによって製造することができる。一般に、エステル化は、オーバーヘッド攪拌 (overhead stirring)、表面下窒素パージ、および温度プログラム制御熱源を備えた、四つ口丸底フラスコにおいて 240 10
にて気圧で行われる。反応が完了に近づくまで、反応水を気圧で連続的に除去した。更なる反応水を約 600 トルにて真空で除去した。残りの酸を 2 トル未満で真空下で取り除いた。酸価約 3 を有する粗エステルが生成され、次いで任意に、その残りの酸をネオデカン酸グリシジルなどのグリシジルエステルと反応させることによって 0.5 未満の酸価に精製した。さらに具体的には、粗エステル生成物の酸価に基づく量のグリシジルエステルを温度約 200 に 1 時間加熱し、その後、余分なグリシジルエステルを反応混合物から除去する。本発明によるエステルは、モノカルボン酸残基およびモノアルコール残基を含有することもできる。

【0010】

本発明の複合ポリオールエステルは通常、潤滑剤組成物の重量に対して、約 0.1 ~ 約 100 重量%、好ましくは約 25 ~ 約 100 重量%、最も好ましくは約 50 ~ 約 100 重量%の量で潤滑剤組成物中に存在するだろう。

【0011】

本発明の潤滑剤組成物において種々の添加剤を使用することもできる。その例としては、限定されないが、極圧添加剤、消泡剤、流動点降下剤、錆止め剤または防食剤、酸化防止剤、洗浄剤、分散剤、煙抑制剤、炭化水素系希釈剤、安定剤、染料、顔料、およびその混合物が挙げられる。使用する場合、これらの添加剤は通常、潤滑剤組成物の重量に対し 20
て、約 0.1 ~ 約 90 重量%、好ましくは約 0.1 ~ 約 60 重量%、最も好ましくは約 0.1 ~ 約 30 重量%の量で潤滑剤組成物中に存在するだろう。

【0012】

本発明は、以下の実施例からより良く理解され、そのすべてが例示的な目的を意図するものであり、本発明を決して制限するものではない。

【実施例】

【0013】

複合ポリオールエステルを製造し、以下の表に示す特性について試験した。二酸 C18 : 1 の略称は、主に一価不飽和 C18 ジカルボン酸、特に 9 - オクタデカン二酸である酸を表す。二酸 C18 の略称は、主に飽和 C₁₈ ジカルボン酸、特にオクタデカン二酸である酸を表す。二酸 C9 の略称は、主に飽和 C₉ ジカルボン酸、特にノナン二酸 (アゼライン酸) である酸を表す。TMP はトリメチロールプロパンである。

【0014】

【表 1】

既存の生成物に対する新規な C18 複合エステルの比較

	C18:1二酸を使用		C18二酸を使用	
	既存の生成物	新規な生成物	既存の生成物	新規な生成物
二酸	C36-54	C18:1	C6	C18
一酸	C18:1	C18:1	C8-10	C8-10
アルコール	TMP	TMP	TMP	TMP
試料の識別	A	B	C	D
40℃での粘度 (cs)	361.0	318.9	243.1	233.5
100℃での粘度 (cs)	44.49	43.82	27.52	30.26
粘度指数	181	196	148	170
生分解度 (D-5864), 分解された試料%	54.9	72.7	32.3	72.8

【0015】

【表 2】

既存の生成物に対する新規な C 9 複合エステルと比較

	C9二酸を使用		C9二酸を使用	
	既存の生成物	新規な生成物	既存の生成物	新規な生成物
二酸	C36-54	C9	C6	C9
一酸	C18:1	C18:1	C8-10	C8-10
アルコール	TMP	TMP	TMP	TMP
試料の識別	E	F	G	H
40℃での粘度 (cs)	139	135	100	114
生分解度 (OECD-301B)	59.0	73.1	83.0	90.3
, 分解された試料%				

10

【0016】

上記で開示されるデータから分かるように、本発明に対応する複合ポリオールエステルは、現在入手可能な製品と比較して著しく向上した生分解性プロファイルを示す。

フロントページの続き

(72)発明者 コステロ, クリストファー

アメリカ合衆国 オハイオ州 45202, シンシナティ, ユニット 508, ウェスト 7 ス
トリート, 151

審査官 品川 陽子

(56)参考文献 特表2003-522204(JP, A)

特開平02-045595(JP, A)

特開昭53-127970(JP, A)

特開昭59-164393(JP, A)

特開平01-139694(JP, A)

仏国特許出願公開第02187894(FR, A1)

米国特許第03778454(US, A)

特開昭55-104231(JP, A)

特表平07-508783(JP, A)

米国特許第05411672(US, A)

特開平08-183974(JP, A)

特開2003-226886(JP, A)

特表2001-500549(JP, A)

特開平05-331482(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10M 105/44

C10N 40/25

C10N 40/08