

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5080969号
(P5080969)

(45) 発行日 平成24年11月21日 (2012.11.21)

(24) 登録日 平成24年9月7日 (2012.9.7)

(51) Int. Cl. F I
C 1 O M 133/12 (2006.01)
C O 7 C 211/58 (2006.01)
C O 7 C 211/55 (2006.01)
C O 7 C 209/60 (2006.01)
C 1 O M 169/04 (2006.01)

F I
 C 1 O M 133/12
 C O 7 C 211/58
 C O 7 C 211/55
 C O 7 C 209/60
 C 1 O M 169/04

請求項の数 3 (全 38 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-505544 (P2007-505544)
 (86) (22) 出願日 平成17年3月23日 (2005.3.23)
 (65) 公表番号 特表2007-530636 (P2007-530636A)
 (43) 公表日 平成19年11月1日 (2007.11.1)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2005/051324
 (87) 国際公開番号 W02005/097728
 (87) 国際公開日 平成17年10月20日 (2005.10.20)
 審査請求日 平成20年3月12日 (2008.3.12)
 (31) 優先権主張番号 60/558,801
 (32) 優先日 平成16年4月1日 (2004.4.1)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 396023948
 チバ ホールディング インコーポレーテ
 ッド
 C i b a H o l d i n g I n c .
 スイス国, 4057 バーゼル, クリベツ
 クシュトラーセ 141
 (74) 代理人 100068618
 弁理士 萼 経夫
 (74) 代理人 100104145
 弁理士 宮崎 嘉夫
 (74) 代理人 100093193
 弁理士 中村 壽夫
 (74) 代理人 100104385
 弁理士 加藤 勉

最終頁に続く

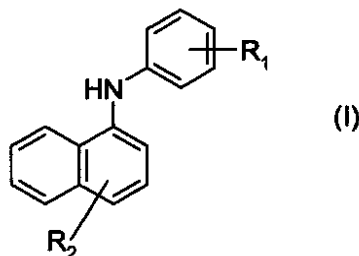
(54) 【発明の名称】 アルキル化された P A N A 及び D P A 組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A) a) 少なくとも 1 種の化合物 :

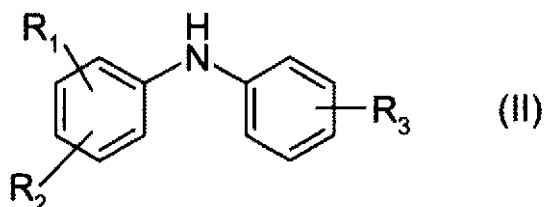
【化 1】



[式中、 R_1 及び R_2 の一方は、互いに独立して、水素原子又は、2,4-ジメチル-2-ヘプチル基、1-フェニルエチル基及び2-フェニル-2-プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わし、そして、他方は、2,4-ジメチル-2-ヘプチル基、1-フェニルエチル基及び2-フェニル-2-プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わす。]、並びに、

b) 少なくとも 1 種の化合物 :

【化 2】



[式中、 R_1 及び R_2 は、互いに独立して、水素原子又は、第三ブチル基、2, 4, 4 - トリメチル - 2 - ペンチル基、2, 4 - ジメチル - 2 - ヘプチル基、1 - フェニルエチル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わし、そして、 R_3 は、第三ブチル基、2, 4, 4 - トリメチル - 2 - ペンチル基、2, 4 - ジメチル - 2 - ヘプチル基、1 - フェニルエチル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わす。]

からなる混合物と、

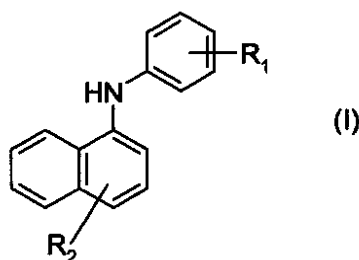
B) 潤滑油、グリース、機械加工液、自動車オイル、タービンオイル、ギヤオイル、金属工作液及び圧媒液からなる群から選ばれる機能液、を含む潤滑剤組成物。

【請求項 2】

潤滑剤組成物の製造に使用される混合物であって、
該混合物は、

a) 請求項 1 記載の少なくとも 1 種の化合物 (I)

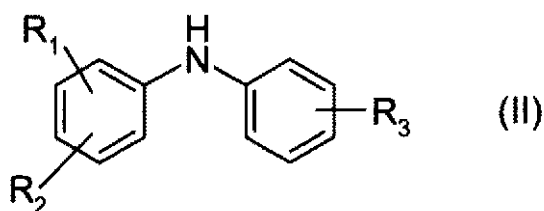
【化 3】



[式中、 R_1 及び R_2 の一方は、互いに独立して、水素原子又は、2, 4 - ジメチル - 2 - ヘプチル基、1 - フェニルエチル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わし、そして、他方は、2, 4 - ジメチル - 2 - ヘプチル基、1 - フェニルエチル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わす。]、並びに、

b) 請求項 1 記載の少なくとも 1 種の化合物 (II)

【化 4】



[式中、 R_1 及び R_2 は、互いに独立して、水素原子又は、第三ブチル基、2, 4, 4 - トリメチル - 2 - ペンチル基、2, 4 - ジメチル - 2 - ヘプチル基、1 - フェニルエチル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わし、そ

して、 R_3 は、第三ブチル基、2, 4, 4 - トリメチル - 2 - ペンチル基、2, 4 - ジメチル - 2 - ヘプチル基、1 - フェニルエチル基及び2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わす。]

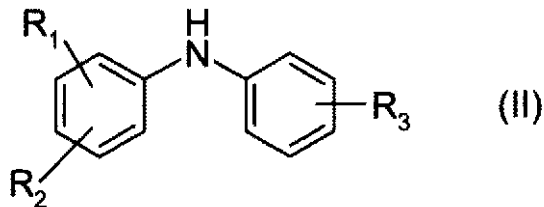
からなる混合物。

【請求項 3】

請求項 2 記載の混合物を製造する方法であって、N - - ナフチル - N - フェニルアミン (PANA) 又は PANA とジフェニルアミンとの混合物を、ノネン又は異性体状ノネン混合物を用いて、スチレン又は - メチルスチレン並びに鉱酸、カルボン酸、酢酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p - トルエンスルホン酸、四塩化錫、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、三弗化硼素エーテル錯体、カチオン交換樹脂、アルミノシリケート、酸性白土及び柱状白土からなる群から選ばれた酸性触媒の存在下でアルキル化し、そして、この反応混合物に、請求項 2 記載の化合物 (I I)

10

【化 5】



20

[式中、 R_1 及び R_2 は、互いに独立して、水素原子又は、第三ブチル基、2, 4, 4 - トリメチル - 2 - ペンチル基、2, 4 - ジメチル - 2 - ヘプチル基、1 - フェニルエチル基及び2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わし、そして、 R_3 は、第三ブチル基、2, 4, 4 - トリメチル - 2 - ペンチル基、2, 4 - ジメチル - 2 - ヘプチル基、1 - フェニルエチル基及び2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わす。] を添加することからなる方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、アルキル化された N - - ナフチル - N - フェニルアミン (PANA) とアルキル化されたジフェニルアミンとの混合物を含む組成物、PANA 又は PANA と DPA との混合物をアルケンを用いてアルキル化することにより得られる生成物並びに PANA 又は PANA と DPA との混合物をアルケンを用いてアルキル化する方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

添加剤は、工業において広く使用される多数の有機生成物、例えば、潤滑剤、圧媒液、金属工作液、燃料又はポリマーに、それらの特性を向上させるために添加される。特に、前記生成物の酸化、熱又は光により誘発される分解を効果的に防止する添加剤に対する要求がある。これは、前記生成物の用途の非常な増加をもたらす。

40

米国特許第 2 9 4 3 1 1 2 号明細書は、鉱酸及び触媒として多量の酸性白土の存在下で、ジフェニルアミンとアルケンとの反応により製造されるアルキル化されたジフェニルアミンからの酸化防止剤を開示している。アルケン、例えばノネンを用いるジフェニルアミンのアルキル化は、モノ - 及びジ - アルキル化ジフェニルアミン混合物を生じさせる。この方法において、比較的多量の出発物質、通常ジフェニルアミン 6 % ないし 12 % が未反応であり、これは、アルキル化されたジフェニルアミンの酸化防止効率を低下させ、そしてスラッジの分解を引き起し、そして生成物に望ましくない毒性を付与する。更なるアルケン、例えばスチレン又は - メチルスチレンを用いる次の反応が、生成物からの出発物質の蒸溜による分離の代替として提案されている。

50

フランス国特許第 1 5 0 8 7 8 5 号明細書は、塩化アルミニウム型のフリーデル - クラフツ触媒の存在での、ジノニルジフェニルアミン 8 0 % 及びノニルジフェニルアミン 1 5 % の混合物の製造を開示しているが、しかし、この混合物はまだ、ジフェニルアミン含有率 2 % を有している（その、実施例 2 の記載を参照）。前記混合物の製造は、それが微量の塩素、金属化合物及び望ましくない副生成物、例えば、N - アルキル化されたジフェニルアミン並びに 2 位及び 2 ' 位がアルキル化されたジフェニルアミンにより汚染されており、それが黒色であり且つ非常に粘稠であるので、とりわけ不都合である。

米国特許第 6 3 1 5 9 2 5 号明細書は、ジフェニルアミンに基づいて、2 . 0 質量% ないし 2 5 . 0 質量% の酸性白土の存在下で且つ遊離プロトン酸の不存在下での、過剰のノネン又は異性体状ノネン混合物を用いるジフェニルアミンのアルキル化反応を開示している。

10

欧州特許出願第 3 8 7 9 7 9 号明細書は、p , p ' - 分岐鎖状ジオクチルジフェニルアミン及び N - p - 分岐鎖状オクチルフェニル - - ナフチルアミンを含む組成物を開示している。前記文献の比較例 2 は、組成物（各成分 1 % ）が精製された鉱油及びポリ - - オレフィンオイルに不溶であることを示している。

【特許文献 1】米国特許第 2 9 4 3 1 1 2 号明細書

【特許文献 2】フランス国特許第 1 5 0 8 7 8 5 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 6 3 1 5 9 2 5 号明細書

【特許文献 4】欧州特許出願第 3 8 7 9 7 9 号明細書

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 3】

本発明は、興味のある工業用途のための、鉱油に対する溶解度のような改良された性質を有するアルキル化されたジフェニルアミン組成物に関するものである。前記改良は、分岐鎖状ノニル基、1 - フェニルエチル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された少なくとも一つの置換基によりアルキル化された N - - ナフチル - N - フェニルアミン（PANA）を、第三ブチル基、分岐鎖状オクチル基、分岐鎖状ノニル基、1 - フェニルエチル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された少なくとも一つ、好ましくは二つの置換基によりアルキル化されたジフェニルアミンと混合することにより達成される。

30

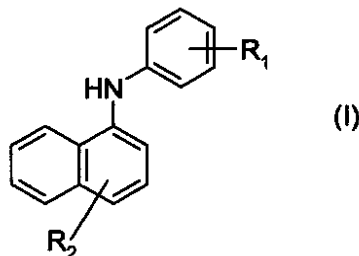
【課題を解決するための手段】

【0 0 0 4】

本発明は、

A) a) 少なくとも 1 種の化合物：

【化 6】

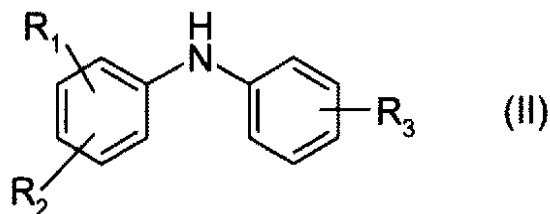


40

〔式中、R₁ 及び R₂ の一方は、互いに独立して、水素原子又は、2 , 4 - ジメチル - 2 - ヘプチル基、1 - フェニルエチル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わし、そして、他方は、2 , 4 - ジメチル - 2 - ヘプチル基、1 - フェニルエチル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わす。〕、並びに、

b) 少なくとも 1 種の化合物：

【化 7】



[式中、 R_1 及び R_2 は、互いに独立して、水素原子又は、第三ブチル基、2, 4, 4 - トリメチル - 2 - ペンチル基、2, 4 - ジメチル - 2 - ヘプチル基、1 - フェニルエチル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わし、そして、 R_3 は、第三ブチル基、2, 4, 4 - トリメチル - 2 - ペンチル基、2, 4 - ジメチル - 2 - ヘプチル基、1 - フェニルエチル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わす。]

からなる混合物と、

B) 潤滑油、グリース、機械加工液、自動車オイル、タービンオイル、ギヤオイル、金属工作液及び圧媒液からなる群から選ばれる機能液、

を含む潤滑剤組成物に関するものである（請求項 1）。

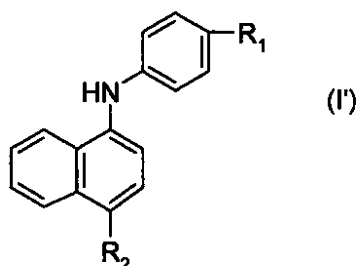
【発明を実施するための最良の形態】

【0005】

好ましい実施態様において、本発明は、

A) a) 少なくとも 1 種の化合物：

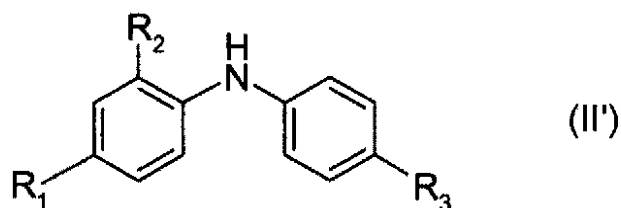
【化 8】



[式中、 R_1 及び R_2 の一方は、互いに独立して、水素原子又は、分岐鎖状ノニル基、1 - フェニルエチル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わし、そして、他方は、分岐鎖状ノニル基、1 - フェニルエチル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基又はそれらの異性体からなる群から選択された炭化水素基を表わす。]、並びに、

b) 少なくとも 1 種の化合物：

【化 9】



[式中、 R_1 及び R_2 は、互いに独立して、水素原子又は、第三ブチル基、分岐鎖状オクチル基、分岐鎖状ノニル基、1 - フェニルエチル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わし、そして、 R_3 は、第三ブチル基、分岐鎖状

オクチル基、分岐鎖状ノニル基、1-フェニルエチル基及び2-フェニル-2-プロピル基又はそれらの異性体からなる群から選択された炭化水素基を表わす。]

から本質的になる添加剤混合物と、

B) 酸化、熱又は光により誘発される分解を受け易い材料組成物、
を含む組成物に関するものである。

【0006】

好ましい実施態様において、本発明は、

a) 少なくとも1種の化合物(I') [式中、 R_1 及び R_2 の一方は、互いに独立して、水素原子又は、2, 4-ジメチル-2-ヘプチル基、1-フェニルエチル基及び2-フェニル-2-プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わし、そして、他方は、2, 4-ジメチル-2-ヘプチル基、1-フェニルエチル基及び2-フェニル-2-プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わす。]、並びに、

b) 少なくとも1種の化合物(II') [式中、 R_1 及び R_2 は、互いに独立して、水素原子又は、第三ブチル基、2, 4, 4-トリメチル-2-ペンチル基、2, 4-ジメチル-2-ヘプチル基、1-フェニルエチル基及び2-フェニル-2-プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わし、そして、 R_3 は、第三ブチル基、2, 4, 4-トリメチル-2-ペンチル基、2, 4-ジメチル-2-ヘプチル基、1-フェニルエチル基及び2-フェニル-2-プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わす。]

から本質的になる添加剤混合物を含む組成物に関するものである。

【0007】

非常に好ましい実施態様において、本発明は、

a) 少なくとも1種の化合物(I') [式中、 R_1 及び R_2 の一方は、互いに独立して、水素原子又は、2, 4-ジメチル-2-ヘプチル基及び2-フェニル-2-プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わし、そして、他方は、2, 4-ジメチル-2-ヘプチル基及び2-フェニル-2-プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わす。]、並びに、

b) 少なくとも1種の化合物(II') [式中、 R_1 及び R_2 は、互いに独立して、水素原子又は、第三ブチル基、2, 4, 4-トリメチル-2-ペンチル基、2, 4-ジメチル-2-ヘプチル基及び2-フェニル-2-プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わし、そして、 R_3 は、第三ブチル基、2, 4, 4-トリメチル-2-ペンチル基、2, 4-ジメチル-2-ヘプチル基及び2-フェニル-2-プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わす。]

から本質的になる添加剤混合物を含む組成物に関するものである。

【0008】

特に関連する実施態様において、本発明は、

a) 少なくとも1種の化合物(I') [式中、 R_1 及び R_2 の一方は、互いに独立して、水素原子又は、2, 4-ジメチル-2-ヘプチル基及び2-フェニル-2-プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わし、そして、他方は、2, 4-ジメチル-2-ヘプチル基及び2-フェニル-2-プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わす。]、並びに、

b) 少なくとも1種の化合物(II') [式中、 R_1 及び R_2 は、互いに独立して、水素原子又は、2, 4-ジメチル-2-ヘプチル基及び2-フェニル-2-プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わし、そして、 R_3 は、2, 4-ジメチル-2-ヘプチル基及び2-フェニル-2-プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わす。]

から本質的になる添加剤混合物を含む組成物に関するものである。

【0009】

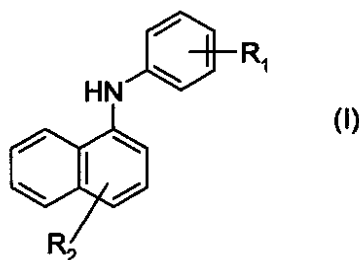
本発明の別の実施態様は、

潤滑剤組成物の製造に使用される混合物であって、

該混合物は、

a) 少なくとも1種の化合物(Ⅰ)

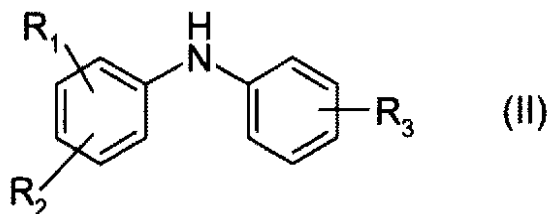
【化10】



[式中、 R_1 及び R_2 の一方は、互いに独立して、水素原子又は、2,4-ジメチル-2-ヘプチル基、1-フェニルエチル基及び2-フェニル-2-プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わし、そして、他方は、2,4-ジメチル-2-ヘプチル基、1-フェニルエチル基及び2-フェニル-2-プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わす。]、並びに、

b) 少なくとも1種の化合物(Ⅱ)

【化11】



[式中、 R_1 及び R_2 は、互いに独立して、水素原子又は、第三ブチル基、2,4,4-トリメチル-2-ペンチル基、2,4-ジメチル-2-ヘプチル基、1-フェニルエチル基及び2-フェニル-2-プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わし、そして、 R_3 は、第三ブチル基、2,4,4-トリメチル-2-ペンチル基、2,4-ジメチル-2-ヘプチル基、1-フェニルエチル基及び2-フェニル-2-プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わす。]

からなる混合物に関するものである(請求項2)。

【0010】

本発明の組成物は、TAN[全酸価(Total acid number)、電位差滴定法によるASTM D664]、粘度(ASTM D445、動粘度法)、スラッジ形成(予め乾燥され且つ予め秤量されたフィルター紙を通して試験された油を濾過することにより決定される)又は銅腐食(銅板の重量損失)のような従来の試験方法により示され得る顕著な酸化防止活性を有する。

本発明の記載範囲内において使用される用語及び定義は、好ましくは、下記の意味を有する。

【0011】

成分A

化合物(Ⅰ)において、 R_1 及び R_2 の一方は、互いに独立して、水素原子又は、分岐鎖状ノニル基、1-フェニルエチル基及び2-フェニル-2-プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わし、そして、他方は、分岐鎖状ノニル基、1-フェニルエチル基及び2-フェニル-2-プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わす。

化合物(Ⅱ)において、 R_1 及び R_2 は、互いに独立して、水素原子又は、第三ブチル基、分岐鎖状オクチル基、分岐鎖状ノニル基、1-フェニルエチル基及び2-フェニル-2-プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わし、そして、 R_3 は、第三ブチル基、分岐鎖状オクチル基、分岐鎖状ノニル基、1-フェニルエチル基及び2-フェ

10

20

30

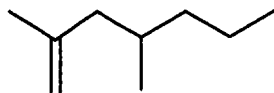
40

50

ニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わす。

用語分岐鎖状ノニル基は、フェニル又はナフチル部分をトリプロピレン：

【化 5】

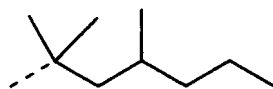


10

を用いてアルキル化することにより得られる如何なる置換基にも適用し、そして下記の好ましい置換基（フェニル又はナフチル部分に対する炭素 - 炭素結合は、破線により表わされる）：

2, 4 - ジメチル - 2 - ヘプチル基：

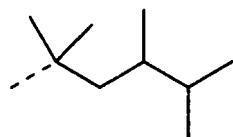
【化 6】



20

2, 4, 5 - トリメチル - 2 - ヘキシル基：

【化 7】



30

2, 3, 3 - トリメチル - 2 - ヘキシル基：

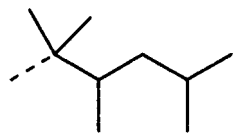
【化 8】



40

2, 3, 5 - トリメチル - 2 - ヘキシル基：

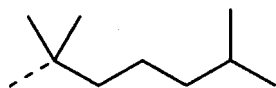
【化 9】



又は、2,6 - ジメチル - 2 - ヘプチル基 :

10

【化 10】



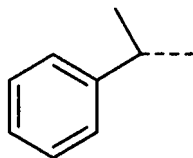
の部分式に対応する。

20

【0012】

1 - フェニルエチル基は、フェニル又はナフチル部分をスチレンを用いてアルキル化することにより得られ、そして下記部分式 ;

【化 11】

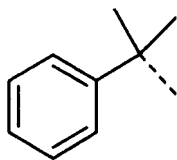


30

に対応する。

2 - フェニル - 2 - プロピル基は、フェニル又はナフチル部分を - メチルスチレンを用いてアルキル化することにより得られ、そして下記部分式 ;

【化 12】

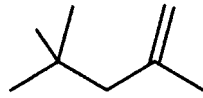


40

に対応する。

用語分岐鎖状オクチル基は、フェニル又はナフチル部分をジイソブチレン（これは、2,4,4 - トリメチルペンテ - 1 - エン ;

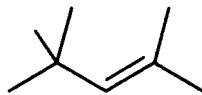
【化 1 3】



又は、2, 4, 4 - トリメチルペンテ - 2 - エン基 :

10

【化 1 4】



の混合物である)を用いてアルキル化することにより得られる如何なる置換基にも適用し、そして、下記の好ましい置換基 :

20

2, 4, 4 - トリメチルペンチル基 :

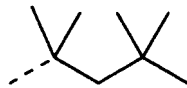
【化 1 5】



30

又は、2, 4, 4 - トリメチル - 2 - ペンチル基 :

【化 1 6】



40

の部分式に対応する。

【0 0 1 3】

化合物 (I) (式中、 R_1 及び R_2 は上記において定義されたものと同じ意味を表わす) は、公知であるか又は、公知方法、例えば、N - ナフチル - N - フェニルアミンを、トリプロピレン、スチレン又は - メチルスチレンを用いて、適する酸触媒、例えばプロトン受容体 (いわゆるブレンシュテッド酸)、電子供与体化合物 (いわゆるルイル酸)、カチオン交換樹脂、アルミノシリケート或いは天然産又は変性された層状 (シート) シリケートの存在下でアルキル化する方法により、得ることができる。

幾つかの式 (I) で表わされる化合物は、商標名イルガノックス (I r g a n o x) L

50

06 [チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド (Ciba Specialty Chemicals Holdings Inc.)] の下
に入手し得る生成物のような市販品を入手可能である。

化合物 (I I) (式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は上記において定義されたものと同じ意味を表わす) は、公知であるか又は、公知方法、例えば、米国特許第 6315925 号明細書に明記された方法により、得ることができる。前記方法に従って、ジフェニルアミンは、ノネン又は異性体状ノネン混合物を用いて、酸性白土の存在下でアルキル化される。

米国特許第 2943112 号明細書は、鉍酸及び触媒として多量の酸性白土の存在下でのジフェニルアミンとトリプロピレンとの反応及び、更なるアルケン、例えばスチレン又は - メチルスチレンとの次の反応を開示している。

10

欧州特許公開第 149422 号公報は、酸性触媒の存在下での、ジフェニルアミンとジイソブチレンとの反応を開示している。

幾つかの式 (I) で表わされる化合物は、商標名イルガノックス (Irganox) L57 又は 67 [チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド (Ciba Specialty Chemicals Holdings Inc.)] の下
に入手し得る生成物のような市販品を入手可能である。

【0014】

成分 B

酸化、熱及び光により誘発される分解を受け易い材料組成物は、天然、半合成又は合成ポリマー或いは機能液である。

20

特に好ましい実施態様において、前記機能液は潤滑剤、機械加工液又は圧媒液である。

本発明の別の実施態様は、酸化、熱及び光により誘発される分解を受け易い材料組成物を保護するのに適する慣用の添加剤を更に含む組成物に関するものである。

本発明の別の実施態様は、材料組成物に、安定剤として、上記において定義された組成物を添加又は塗布することからなる、酸化、熱及び/又は光により誘発される分解を受け易い材料組成物を安定化する方法に関するものである。

【0015】

適する合成ポリマーは、モノマー状又はオリゴマー状のアルケン、スチレン、共役ジエン、アクロレイン、酢酸ビニル、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、マレイン酸無水物、アクリル酸、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアクリル酸又は、アクリル酸及び炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアクリル酸のアミド、ニトリル、無水物及び塩、アクリル酸炭素原子数 1 ないし 24 のアルキルエステル、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアクリル酸炭素原子数 1 ないし 24 のアルキルエステル、ハロゲン化ビニル及びハロゲン化ビニリデンからなる群から選択されたモノマー又はオリゴマーからの慣用の重合方法により得られる。

30

好ましい実施態様において、ポリオレフィンが合成ポリマーとして好ましい。適するポリオレフィンは、モノオレフィン及びジオレフィンのポリマー、例えばポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリブテ - 1 - エン、ポリ - 4 - メチルペンテ - 1 - エン、ポリイソブレン又はポリブタジエン、並びにシクロオレフィン、例えばシクロペンテン又はノルボルネンのポリマー；ポリエチレン (所望により架橋され得る)、例えば高密度ポリエチレン (HDPE)、高密度及び高分子量のポリエチレン (HDPE - HMW)、高密度及び超高分子量のポリエチレン (HDPE - UHMW)、中密度ポリエチレン (MDPE)、低密度ポリエチレン (LDPE)、線状低密度ポリエチレン (LLDPE)、(VLDPE) 及び (ULDPE) である。

40

これらのポリマーは、公知方法、例えば、ラジカル重合 (通常、高圧及び高められた温度の条件下) 或いは、通常、周期律表の IVb 群、Vb 群、VIb 群又は VII 群の一種又はそれより多くの金属原子を通常含む触媒を使用する触媒重合により得られる。これらの触媒系は通常、フィリップス (Phillips)、スタンダード オイル インディアナ (Standard Oil Indiana)、チーグラー (Ziegler) (- ナッタ) (- Natta)、TNZ (デュボン (DuPont))、メタロセン又は

50

シングルサイト触媒（SSC）と呼ばれる。

【0016】

上記において定義された組成物中に存在する他のポリマーは、以下のものである。

・上記ポリマーの混合物、例えばポリプロピレンとポリイソブチレンとの混合物、ポリプロピレンとポリエチレンとの混合物、例えばPP/HDP E、PP/LDP E、及び異なる種類のポリエチレンの混合物、例えばLDP E/HDP E。

・モノオレフィン及びジオレフィンの相互の又は他のビニルモノマーとのコポリマー、例えばエチレン/プロピレンコポリマー、線状低密度ポリエチレン（LLDP E）及びそれらと低密度ポリエチレン（LDP E）との混合物、プロピレン/ブテ-1-エンコポリマー、プロピレン/イソブチレンコポリマー、エチレン/ブテ-1-エンコポリマー、エチレン/ヘキセンコポリマー、エチレン/メチルペンテンコポリマー、エチレン/ヘプテンコポリマー、エチレン/オクテンコポリマー、プロピレン/ブタジエンコポリマー、イソブチレン/イソプレンコポリマー、エチレン/アルキルアクリレートコポリマー、エチレン/アルキルメタクリレートコポリマー、エチレン/酢酸ビニルコポリマー及びそれらの一酸化炭素とのコポリマー又はアクリル酸コポリマー及びそれらの塩（アイオノマー）並びにエチレンとプロピレン及びヘキサジエン、ジシクロペンタジエン又はエチリデン-ノルボルネンのようなジエンとのターポリマー、及びそのようなコポリマー相互の及び上記ポリマーとの混合物、例えばポリプロピレン/エチレン-プロピレンコポリマー、LDP E/エチレン-酢酸ビニルコポリマー（EVA）、LDP E/エチレン-アクリル酸コポリマー（EAA）、LLDP E/EVA、LLDP E/EAA、及び交互又はランダムに構築されたポリアルキレン/一酸化炭素コポリマー及びそれらと、例えばポリアミドのような他のポリマーとの混合物。

【0017】

本発明の組成物は、ポリマーのために適する添加剤を含み得、該添加剤は好ましくは、これらの添加剤を含むポリマーの化学的及び物理的性質を改良するための製剤化助剤として使用される。助剤は、高比率、例えば、組成物の質量に基づいて、70質量%までの量、好ましくは1質量%ないし70質量%、より好ましくは5質量%ないし60質量%、特に好ましくは10質量%ないし50質量%、そしてとりわけ好ましくは10質量%ないし40質量%の量で存在し得る。このような助剤は、助剤の下記リスト中に多数開示されており、そして例示されている：アルキル化モノフェノール、アルキルチオメチルフェノール、ヒドロキノン及びアルキル化ヒドロキノン、トコフェロール、ヒドロキシ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、O-、N-及びS-ベンジル化合物、ヒドロキシベンジル化マロネート、芳香族ヒドロキシベンジル化合物、トリアジン化合物、ベンジルホスホネート、アクリルアミノフェノール； -（3，5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオン酸、 -（3，5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロピオン酸又は -（3，5-ジシクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオン酸のエステル及びアミド、アスコルビン酸、アミン性酸化防止剤、光安定剤、ホスフィット、ホスフィン、ホスホナイト、ヒドロキシルアミン、ニトロン、チオ相乗剤、過氧化物掃去剤、ポリアミド安定剤、塩基性共安定剤、核剤、充填材及び強化剤、可塑剤、潤滑剤、乳化剤、顔料、レオロジー添加剤、等張剤、蛍光増白剤、防炎加工剤、帯電防止剤、発泡剤、ベンゾフラノン及びインドリノン。

【0018】

本発明はまた、自動車オイル、タービンオイル、ギヤオイル、圧媒液、金属工作液又は潤滑グリースにおける添加剤としての、好ましくは上記濃度における、組成物の使用に関するものである。

本発明の他の実施態様は、材料組成物に、安定剤として、上記において定義された組成物を添加又は塗布することからなる、酸化、熱及び/又は光により誘発される分解を受け易い材料組成物を安定化する方法に関するものである。

本発明は同様に、上記において別に定義されたアルキル化反応生成物（I）及び（II）を機能性液に添加するところの、機能性液に接触する金属を腐食又は酸化分解に対して

10

20

30

40

50

保護する方法に関するものである。

用語機能性液は、グリース、金属工作液、ギヤ液及び圧媒液の製造のために使用することができる、水性、部分的な水性及び非水性液、特に潤滑性粘度のベースオイルを含む。本発明の組成物は好ましくは、機能液の質量に基づいて、アルキル化生成物（Ⅰ）及び（ⅠⅠ）を含む混合物 0.01 質量% ないし 5.0 質量%、特に 0.02 質量% ないし 1.0 質量% を含む。

水性機能液の例は、工業冷却水、水質調節プラントの充填材、蒸気発生系、海水蒸発系、砂糖蒸発系、灌がい系、静圧ボイラー及び、閉鎖循環を有する加熱系又は冷却系である。

適する部分的な水性機能液の例は、水性ポリグリコール/ポリグリコールエーテル混合物をベースとする圧媒液又はグリコール系、油中水又は水中油系及び水性グリコールをベースとするエンジン冷却系である。

非水性機能液の例は、燃料、例えば、室温で液体であり且つ内燃機関エンジン、例えば、外部点火による内燃機関エンジン（ガソリンエンジン）又は内部点火による内燃機関エンジン（ディーゼルエンジン）において使用するのに適する鉱油フラクションを含む炭化水素混合物、例えば、異なるオクタン含有率を有するガソリン（レギュラー級又はプレミアム級ガソリン）又はディーゼル燃料、及び潤滑剤、圧媒液、金属工作液、エンジン冷却液、変圧器油及び開閉装置油である。

非水性機能液は好ましくは、特に、グリース、金属工作液、ギヤ液及び圧媒液の製造のために使用することができる、潤滑性粘度のベースオイルである。

【0019】

適するグリース、金属工作液、ギヤ液及び圧媒液は、例えば、鉱油又は合成油或いはそれらの混合物をベースとする。潤滑剤は当業者に周知であり、そして、例えば、「潤滑剤の化学及び技術（Chemistry and Technology of Lubricants）」、モーチアー、アール・エム・（Mortier, R. M.）及びオルスズリク、エス・ティー・（Orszulik, S. T.）（編集者）、1992年、イギリス国、ブラックリー アンド サン リミテッド（Blackie and Son Ltd.）；米国、ニューヨーク、VCH - 出版、ISBN 0-216-92921-0、第208頁以降及び第208頁以降を参照；「化学技術のキルク - オスマー大辞典（Kirk - Othmer Encyclopedia of Chemical Technology）」、第4版、1969年、ジェイ・ウィレイ アンド サンズ（J. Wiley and Sons）、ニューヨーク、第13巻、第533頁以降（圧媒液）；「機能液の特性試験（Performance Testing of Hydraulic Fluids）」、アール・ツーレット・（R. Tourret）及びイー・ピー・ライト（E. P. Wright）、ヒデン アンド サン リミテッド（Hyden and Son Ltd.）、イギリス国、ロンドン石油協会を代表して、ISBN 0855013176；「ウルマン工業化学大辞典（Ullmann's Encyclopedia of Ind. Chem.）」、第5完全復刻版、フェルラー・ヒェミー（Verlag Chemie）、デーイー・ヴァインハイム（DE - Weinheim）、米国のVCH - 出版、第A15巻、第423頁以降（潤滑剤）、第A13巻、第165頁以降（圧媒液）、のような関連文献に記載されている。

本発明の特に好ましい実施態様は、

A) 上記において定義された化合物（Ⅰ）及び（ⅠⅠ）の混合物、並びに

B) 潤滑性粘度のベースオイル

を含む潤滑剤組成物に関するものである。

潤滑剤は特に、例えば、鉱油又は植物及び動物油、脂肪、獣脂及びワックス又はそれらの混合物をベースとする油及びグリースである。植物及び動物油、脂肪、獣脂及びワックスは、例えば、パーム核油、パーム油、オリーブ油、コルザ油、菜種油、亜麻仁油、大豆油、綿実油、ヒマワリ油、ココナッツ油、トウモロコシ油、ひまし油、くるみ油及びこれらの混合物、魚油、並びに、化学的に変性された、例えば、エポキシ化又はスルホキシド

10

20

30

40

50

化形態のもの或いは遺伝子工学により製造された形態のもの、例えば、遺伝子工学により製造された大豆油である。

【 0 0 2 0 】

合成潤滑剤の例は、脂肪族又は芳香族カルボン酸エステル、ポリマー状エステル、ポリアルキレンオキシド、リン酸エステル、ポリ - - オレフィン、シリコン、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン又は一価アルコールとの二塩基酸のジエステル、例えば、ジオクチルセバケート又はジノニルアジペート、一塩基酸との又はこのような酸の混合物とのトリメチロールプロパンのトリエステル、例えば、トリメチロールプロパントリペラルゴネート、トリメチロールプロパントリカプリレート又はそれらの混合物、一塩基酸との又はこのような酸の混合物とのペンタエリトリールのテトラエステル、例えば、ペンタエリトリールテトラカプリレート、或いは、多価アルコールとの一塩基酸及び二塩基酸の複合エステル、例えば、カプリル酸及びセバシン酸とのトリメチロールプロパンの複合エステル又はそれらの混合物、をベースとする潤滑剤を含む。鉱油に加えて、特に適するものは、例えば、ポリ - - オレフィン、エステル - ベースの潤滑剤、ホスフェート、グリコール、ポリグリコール及びポリアルキレングリコール並びに水とのそれらの混合物である。

前記潤滑剤又はそれらの混合物は、有機又は無機増粘剤と混合することもできる（ベース脂肪）。金属工作液及び圧媒液は、潤滑剤に対して上記したものと同ー基剤をベースとして製造することができる。これらはしばしば、水又は他の液体中のこのような基剤の乳化液でもある。

本発明はまた、上記において定義された少なくとも一つの生成物を潤滑剤に添加することからなる、潤滑剤の特性を改良する方法に関するものである。前記潤滑剤組成物、例えば、グリース、ギヤ液、金属工作液及び圧媒液は、これらの特性を更に改良するために添加される、更に別の添加剤を含んでもよい。これらは、他の酸化防止剤、金属奪活剤、防錆剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、分散剤、洗浄剤、極圧添加剤及び耐摩耗剤を含む。このような添加剤は、それぞれ 0 . 0 1 質量%ないし 1 0 . 0 質量%の範囲内の慣用量で添加される。別の添加剤の例を以下に列挙する。

【 0 0 2 1 】

1 . フェノール系酸化防止剤

1 . 1 . アルキル化モノフェノール

2 , 6 - ジ第三ブチル - 4 - メチルフェノール、2 - ブチル - 4 , 6 - ジメチルフェノール、2 , 6 - ジ第三ブチル - 4 - エチルフェノール、2 , 6 - ジ第三ブチル - 4 - n - ブチルフェノール、2 , 6 - ジ第三ブチル - 4 - イソブチルフェノール、2 , 6 - ジシクロペンチル - 4 - メチルフェノール、2 - (- メチルシクロヘキシル) - 4 , 6 - ジメチルフェノール、2 , 6 - ジオクタデシル - 4 - メチルフェノール、2 , 4 , 6 - トリシクロヘキシルフェノール、2 , 6 - ジ第三ブチル - 4 - メトキシメチルフェノール、直鎖状ノニルフェノール又は側鎖が分岐しているノニルフェノール、例えば 2 , 6 - ジノニル - 4 - メチルフェノール、2 , 4 - ジメチル - 6 - (1 ' - メチルウンデシ - 1 ' - イル) フェノール、2 , 4 - ジメチル - 6 - (1 ' - メチルヘプタデシ - 1 ' - イル) フェノール、2 , 4 - ジメチル - 6 - (1 ' - メチルトリデシ - 1 ' - イル) フェノール及びそれらの混合物。

1 . 2 . アルキルチオメチルフェノール

2 , 4 - ジオクチルチオメチル - 6 - 第三ブチルフェノール、2 , 4 - ジオクチルチオメチル - 6 - メチルフェノール、2 , 4 - ジオクチルチオメチル - 6 - エチルフェノール、2 , 6 - ジドデシルチオメチル - 4 - ノニルフェノール。

1 . 3 . ヒドロキノン及びアルキル化ヒドロキノン

2 , 6 - ジ第三ブチル - 4 - メトキシフェノール、2 , 5 - ジ第三ブチルヒドロキノン、2 , 5 - ジ第三アミルヒドロキノン、2 , 6 - ジフェニル - 4 - オクタデシルオキシフェノール、2 , 6 - ジ第三ブチルヒドロキノン、2 , 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシアニソール、3 , 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシアニソール、3 , 5 - ジ第三ブチル

- 4 - ヒドロキシフェニルステアレート、ビス (3 , 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) アジペート。

1 . 4 . トコフェロール

- , - , - 又は - トコフェロール及びこれらの混合物 (ビタミン E) 。

1 . 5 . ヒドロキシ化チオジフェニルエーテル

2 , 2 ' - チオビス (6 - 第三ブチル - 4 - メチルフェノール) 、 2 , 2 ' - チオビス (4 - オクチルフェノール) 、 4 , 4 ' - チオビス (6 - 第三ブチル - 3 - メチルフェノール) 、 4 , 4 ' - チオビス (6 - 第三ブチル - 2 - メチルフェノール) 、 4 , 4 ' - チオビス (3 , 6 - ジ第二アミルフェノール) 、 4 , 4 ' - ビス (2 , 6 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ジスルフィド。

【 0 0 2 2 】

1 . 6 . アルキリデンビスフェノール

2 , 2 ' - メチレンビス (6 - 第三ブチル - 4 - メチルフェノール) 、 2 , 2 ' - メチレンビス (6 - 第三ブチル - 4 - エチルフェノール) 、 2 , 2 ' - メチレンビス [4 - メチル - 6 - (- メチルシクロヘキシル) フェノール] 、 2 , 2 ' - メチレンビス (4 - メチル - 6 - シクロヘキシルフェノール) 、 2 , 2 ' - メチレンビス (6 - ノニル - 4 - メチルフェノール) 、 2 , 2 ' - メチレンビス (4 , 6 - ジ第三ブチルフェノール) 、 2 , 2 ' - エチリデンビス (4 , 6 - ジ第三ブチルフェノール) 、 2 , 2 ' - エチリデンビス (6 - 第三ブチル - 4 - イソブチルフェノール) 、 2 , 2 ' - メチレンビス [6 - (- メチルベンジル) - 4 - ノニルフェノール] 、 2 , 2 ' - メチレンビス [6 - (, - ジメチルベンジル) - 4 - ノニルフェノール] 、 4 , 4 ' - メチレンビス (2 , 6 - ジ第三ブチルフェノール) 、 4 , 4 ' - メチレンビス (6 - 第三ブチル - 2 - メチルフェノール) 、 1 , 1 - ビス (5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) ブタン、 2 , 6 - ビス (3 - 第三ブチル - 5 - メチル - 2 - ヒドロキシベンジル) - 4 - メチルフェノール、 1 , 1 , 3 - トリス (5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) ブタン、 1 , 1 - ビス (5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) - 3 - n - ドデシルメルカプトブタン、エチレングリコールビス [3 , 3 - ビス (3 ' - 第三ブチル - 4 ' - ヒドロキシフェニル) ブチレート] 、 ビス (3 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) ジシクロペンタジエン、ビス [2 - (3 ' - 第三ブチル - 2 ' - ヒドロキシ - 5 ' - メチルベンジル) - 6 - 第三ブチル - 4 - メチルフェニル] テレフタレート、 1 , 1 - ビス (3 , 5 - ジメチル - 2 - ヒドロキシフェニル) ブタン、 2 , 2 - ビス (3 , 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、 2 , 2 - ビス (5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) - 4 - n - ドデシルメルカプトブタン、 1 , 1 , 5 , 5 - テトラキス (5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) ペンタン。

1 . 7 . O - , N - 及び S - ベンジル化合物

3 , 5 , 3 ' , 5 ' - テトラ第三ブチル - 4 , 4 ' - ジヒドロキシジベンジルエーテル、オクタデシル 4 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジメチルベンジルメルカプトアセテート、トリデシル 4 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ第三ブチルベンジルメルカプトアセテート、トリス (3 , 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) アミン、ビス (4 - 第三ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2 , 6 - ジメチルベンジル) ジチオールテレフタレート、ビス (3 , 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) スルフィド、イソオクチル 3 , 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルメルカプトアセテート。

1 . 8 . ヒドロキシベンジル化マロネート

ジオクタデシル 2 , 2 - ビス (3 , 5 - ジ第三ブチル - 2 - ヒドロキシベンジル) マロネート、ジオクタデシル 2 - (3 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル) マロネート、ジドデシルメルカプトエチル 2 , 2 - ビス (3 , 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) マロネート、ジ [4 - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル) フェニル] - 2 , 2 - ビス (3 , 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) マロネート。

1 . 9 . ヒドロキシベンジル芳香族化合物

10

20

30

40

50

1, 3, 5 - トリス (3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 2, 4, 6 - トリメチルベンゼン、1, 4 - ビス (3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 2, 3, 5, 6 - テトラメチルベンゼン、2, 4, 6 - トリス (3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) フェノール。

1. 10. トリアジン化合物

2, 4 - ビス (オクチルメルカプト) - 6 - (3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシアニリノ) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - オクチルメルカプト - 4, 6 - ビス (3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシアニリノ) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - オクチルメルカプト - 4, 6 - ビス (3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェノキシ) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4, 6 - トリス (3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェノキシ) - 1, 2, 3 - トリアジン、1, 3, 5 - トリス (3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、1, 3, 5 - トリス (4 - 第三ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチルベンジル) イソシアヌレート、2, 4, 6 - トリス (3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルエチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、1, 3, 5 - トリス (3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル) ヘキサヒドロ - 1, 3, 5 - トリアジン、1, 3, 5 - トリス (3, 5 - ジシクロヘキシル - 4 - ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート。

【0023】

1. 11. アシルアミノフェノール

4 - ヒドロキシラウラニリド、4 - ヒドロキシステアラニリド、オクチル N - (3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) カルバメート。

1. 12. - (3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸の下記の一価又は多価アルコールとのエステル

例えばメタノール、エタノール、n - オクタノール、イソオクタノール、オクタデカノール、1, 6 - ヘキサンジオール、1, 9 - ノナンジオール、エチレングリコール、1, 2 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリトリール、トリス (ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、N, N' - ビス (ヒドロキシエチル) オキサリルアミド、3 - チアウンデカノール、3 - チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4 - ヒドロキシメチル - 1 - ホスファ - 2, 6, 7 - トリオキサビシクロ [2.2.2] オクタンとのエステル。

1. 13. - (5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) プロピオン酸の下記の一価又は多価アルコールとのエステル

例えばメタノール、エタノール、n - オクタノール、イソオクタノール、オクタデカノール、1, 6 - ヘキサンジオール、1, 9 - ノナンジオール、エチレングリコール、1, 2 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリトリール、トリス (ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、N, N' - ビス (ヒドロキシエチル) オキサミド、3 - チアウンデカノール、3 - チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4 - ヒドロキシメチル - 1 - ホスファ - 2, 6, 7 - トリオキサビシクロ [2.2.2] オクタンとのエステル。

1. 14. - (3, 5 - ジシクロヘキシル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸の下記の一価又は多価アルコールとのエステル

例えば上記 1. 13 に記載されたアルコール。

【0024】

1. 15. 3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル酢酸の下記の一価又は多価アルコールとのエステル

例えば上記 1. 13 に記載されたアルコール。

1. 16. - (3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸アミド

例えば N, N' - ビス (3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル

10

20

30

40

50

）ヘキサメチレンジアミン、N，N' - ビス（3，5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル）トリメチレンジアミン、N，N' - ビス（3，5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル）ヒドラジン。

1. 17. アスコルビン酸（ビタミンC）

1. 18. アミン酸化防止剤

N，N' - ジイソプロピル - p - フェニレンジアミン、N，N' - ジ第二ブチル - p - フェニレンジアミン、N，N' - ビス（1，4 - ジメチルペンチル） - p - フェニレンジアミン、N，N' - ビス（1 - エチル - 3 - メチルペンチル） - p - フェニレンジアミン、N，N' - ビス（1 - メチルヘプチル） - p - フェニレンジアミン、N，N' - ジシクロヘキシル - p - フェニレンジアミン、N，N' - ジフェニル - p - フェニレンジアミン、N，N' - ジ（2 - ナフチル - 2 - イル） - p - フェニレンジアミン、N - イソプロピル - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、N - （1，3 - ジメチルブチル） - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、N - （1 - メチルヘプチル） - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、N - シクロヘキシル - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、4 - （p - トルエンスルホンアミド）ジフェニルアミン、N，N' - ジメチル - N，N' - ジ第二ブチル - p - フェニレンジアミン、ジフェニルアミン、N - アリルジフェニルアミン、4 - イソプロポキシジフェニルアミン、N - フェニル - 1 - ナフチルアミン、N - （4 - 第三オクチルフェニル） - 1 - ナフチルアミン、N - フェニル - 2 - ナフチルアミン；オクチル化ジフェニルアミン、例えば p，p' - ジ第三 - オクチルジフェニルアミン；4 - n - ブチルアミノフェノール、4 - ブチリルアミノフェノール、4 - ノナノイルアミノフェノール、4 - ドデカノイルアミノフェノール、4 - オクタデカノイルアミノフェノール、ジ（4 - メトキシフェニル）アミン、2，6 - ジ第三ブチル - 4 - ジメチルアミノメチルフェノール、2，4' - ジアミノジフェニルメタン、4，4' - ジアミノジフェニルメタン、N，N，N'，N' - テトラメチル - 4，4' - ジアミノジフェニルメタン、1，2 - ジ〔（2 - メチルフェニル）アミノ〕エタン、1，2 - ジ（フェニルアミノ）プロパン、（o - トリル）ピグアニド、ジ〔4 - （1'，3' - ジメチルブチル）フェニル〕アミン、第三オクチル化N - フェニル - 1 - ナフチルアミン、モノ - 及びジアルキル化第三ブチル / 第三オクチルジフェニルアミンの混合物、モノ - 及びジアルキル化ノニルジフェニルアミンの混合物、モノ - 及びジアルキル化ノニルジフェニルアミンの混合物、モノ - 及びジアルキル化ドデシルジフェニルアミンの混合物、モノ - 及びジアルキル化イソプロピル / イソヘキシルジフェニルアミンの混合物、モノ - 及びジアルキル化第三ブチルジフェニルアミンの混合物、2，3 - ジヒドロ - 3，3 - ジメチル - 4H - 1，4 - ベンゾチアジン、フェノチアジン、モノ - 及びジアルキル化第三ブチル / 第三オクチルフェノチアジンの混合物、モノ - 及びジアルキル化第三オクチル又はノニルフェノチアジンの混合物、N - アリルフェノチアジン、N，N，N'，N' - テトラフェニル - 1，4 - ジアミノブテ - 2 - エン、N，N - ビス（2，2，6，6 - テトラメチルピペリジ - 4 - イル - ヘキサメチレンジアミン、ビス（2，2，6，6 - テトラメチルピペリジ - 4 - イル）セバケート、2，2，6，6 - テトラメチルピペリジン - 4 - オン、2，2，6，6 - テトラメチルピペリジン - 4 - オール。

【0025】

2. 他の酸化防止剤

脂肪族又は芳香族ホスフィット、チオジプロピオン酸又はチオジ酢酸のエステル或いはジチオカルバミン酸又はジチオリン酸の塩、2，2，12，12 - テトラメチル - 5，9 - ジヒドロキシ - 3，7，11 - トリチアトリデカン及び2，2，15，15 - テトラメチル - 5，12 - ジヒドロキシ - 3，7，10，14 - テトラチアヘキサデカン。

3. 例えば、銅のための他の金属奪活剤

3. 1. ベンゾトリアゾール及びその誘導体

2 - メルカプトベンゾトリアゾール、2，5 - ジメルカプトベンゾトリアゾール、4 - 又は5 - アルキルベンゾトリアゾール（例えば、トルトリアゾール）及びその誘導体、4，5，6，7 - テトラヒドロベンゾトリアゾール、5，5' - メチレンビスベンゾトリア

ゾール；ベンゾトリアゾール又はトルトリアゾールのマンニッヒ塩基、例えば、1 - [ジ(2 - エチルヘキシルアミノメチル)]トルトリアゾール及び1 - [ジ(2 - エチルヘキシルアミノメチル)]ベンゾトリアゾール；アルコキシアルキルベンゾトリアゾール、例えば、1 - (ノニルオキシメチル)ベンゾトリアゾール、1 - (1 - ブトキシエチル)ベンゾトリアゾール及び1 - (1 - シクロヘキシルオキシブチル)トルトリアゾール。

3. 2. 1, 2, 4 - トリアゾール及びその誘導体

3 - アルキル(又はアリール) - 1, 2, 4 - トリアゾール、1, 2, 4 - トリアゾールのマンニッヒ塩基、例えば、1 - [ジ(2 - エチルヘキシル)アミノメチル] - 1, 2, 4 - トリアゾール；アルコキシアルキル - 1, 2, 4 - トリアゾール、例えば、1 - (1 - ブトキシエチル) - 1, 2, 4 - トリアゾール；アシル化3 - アミノ - 1, 2, 4 -

10

3. 3. イミダゾール誘導体

4, 4' - メチレンビス(2 - ウンデシル - 5 - メチルイミダゾール)、ビス[(N - メチル)イミダゾール - 2 - イル]カルピノールオクチルエーテル。

3. 4. 硫黄含有ヘテロ環式化合物

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 - チオジアゾール、2, 5 - ジメルカプトベンゾチアジアゾール及びその誘導体；3, 5 - ビス[ジ(2 - エチルヘキシル)アミノメチル] - 1, 3, 4 - チオジアゾリン - 2 - オン。

3. 5. アミノ化合物

サリチリデンプロピレンジアミン、サリチルアミノグアニジン及びその塩。

20

【0026】

4. 腐食防止剤

4. 1. 有機酸、それらのエステル、金属塩、アミン塩及び無水物

例えば、アルキル - 及びアルケニルコハク酸及び、アルコール、ジオール又はヒドロキシルカルボン酸とのその部分エステル、アルキル - 及びアルケニルコハク酸の部分アミド、4 - ノニルフェノキシ酢酸、アルコキシ - 及びアルコキシエトキシカルボン酸、例えば、ドデシルオキシ酢酸、ドデシルオキシ(エトキシ)酢酸及びそのアミン塩、そして更に、N - オレオイルザルコシン、ソルピタンモノオレエート、ナフテン酸鉛、アルケニルコハク酸無水物、例えば、ドデセニルコハク酸無水物、2 - (2 - カルボキシエチル) - 1 - ドデシル - 3 - メチルグリセロール及びその塩、特に、ナトリウム塩及びトリエタノールアミン塩。

30

4. 2. 窒素含有化合物

4. 2. 1. 第三脂肪族及び脂環式アミン並びに有機酸及び無機酸のアミン塩

例えば、油性アルキルアンモニウムカルボキシレート、そして更に、1 - [N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)アミノ] - 3 - (4 - ノニルフェノキシ)プロパン - 2 - オール。

4. 2. 2. ヘテロ環式化合物

例えば、置換されたイミダゾリン及びオキサゾリン、例えば、2 - ヘプタデセニル - 1 - (2 - ヒドロキシエチル)イミダゾリン。

【0027】

40

5. 硫黄含有化合物

バリウムジノニルナフタレンスルホネート、カルシウム石油スルホネート、アルキルチオ置換された脂肪族カルボン酸、脂肪族2 - スルホカルボン酸のエステル及びその塩。

6. 粘度指数向上剤

ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ビニルピロリドン/メタクリレートコポリマー、ポリビニルピロリドン、ポリブテン、オレフィンコポリマー、スチレン/アクリレートコポリマー、ポリエーテル。

7. 流動点降下剤

ポリ(メタ)アクリレート、エチレン - 酢酸ビニルコポリマー、アルキルポリスチレン、フマレートコポリマー、アルキル化ナフタレン誘導体。

50

8. 分散剤 / 界面活性剤

ポリブテニルコハク酸アミド又はポリブテニルコハク酸イミド、ポリブテニルホスホン酸誘導体；塩基性マグネシウム、カルシウム及びバリウムスルホネート及びフェノレート。

9. 極圧及び耐摩耗添加剤

硫黄 - 及びハロゲン - 含有化合物、例えば、塩素化パラフィン、スルホン化オレフィン又は植物油（大豆油、菜種油）、アルキル又はアリールジ - 又はトリスルフィド、ベンゾトリアゾール又はその誘導体、例えば、ビス（2 - エチルヘキシル）アミノメチルトルトリアゾール、ジチオカルバメート、例えば、メチレンビスジブチルジチオカルバメート、2 - メルカプトベンゾチアゾールの誘導体、例えば、1 - [N , N - ビス（2 - エチルヘキシル）アミノメチル] - 2 - メルカプト - 1 H - 1 , 3 - ベンゾチアゾール、2 , 5 - ジメルカプト - 1 , 3 , 4 - チアジアゾールの誘導体、例えば、2 , 5 - ビス（第三ノニルジチオ） - 1 , 3 , 4 - チアジアゾール。

10

10. 摩擦係数を低減するための物質

ラード油、オレイン酸、獣脂、菜種油及び硫化脂肪、アミン。別の例は、欧州特許出願第 0 5 6 5 4 8 7 号明細書に記載されている。

11. 特別な添加剤

水 / 油金属加工及び圧媒液において使用するためのもの。

11.1. 乳化剤

石油スルホネート、アミン、例えば、ポリオキシエチル化脂肪アミン、非イオン性界面活性物質。

20

11.2. 緩衝剤

アルカノールアミン。

11.3. 殺菌剤

トリアジン、トリアゾリノン、トリスニトロメタン、モルホリン、ナトリウムピリジンチオール。

11.4. 加工速度向上剤

カルシウムスルホネート及びバリウムスルホネート。

【 0 0 2 8 】

前記成分は、公知方法で、潤滑剤組成物に混合することができる。技術的な要求に応じて対応する潤滑剤のために使用する濃度に希釈することができる濃厚物又はいわゆる添加パッケージを製造することも可能である。

30

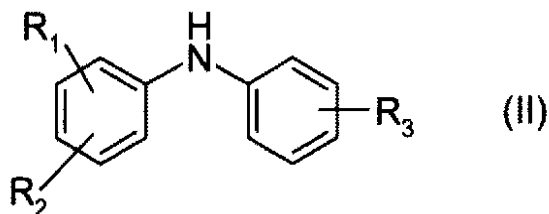
更なる実施態様において、本発明はまた、N - - ナフチル - N - フェニルアミン（PANA）とジフェニルアミンとの混合物を、ノネン又は異性体状ノネン混合物を用いて、- メチルスチレン及び酸性触媒の存在下でアルキル化することにより得られる生成物に関する。

好ましい実施態様において、本発明は、N - - ナフチル - N - フェニルアミン（PANA）を、ノネン又は異性体状ノネン混合物を用いて、- メチルスチレン及び酸性触媒の存在下でアルキル化することにより得られる生成物に関する。

更なる実施態様において、本発明は、上記において定義された混合物を製造する方法であって、N - - ナフチル - N - フェニルアミン（PANA）又はPANAとジフェニルアミンとの混合物を、ノネン又は異性体状ノネン混合物を用いて、スチレン又は- メチルスチレン並びに鉍酸、カルボン酸、酢酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p - トルエンスルホン酸、四塩化錫、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、三弗化硼素エーテル錯体、カチオン交換樹脂、アルミノシリケート、酸性白土及び柱状白土からなる群から選ばれた酸性触媒の存在下でアルキル化し、そして、この反応混合物に、化合物（II）

40

【化 1 2】



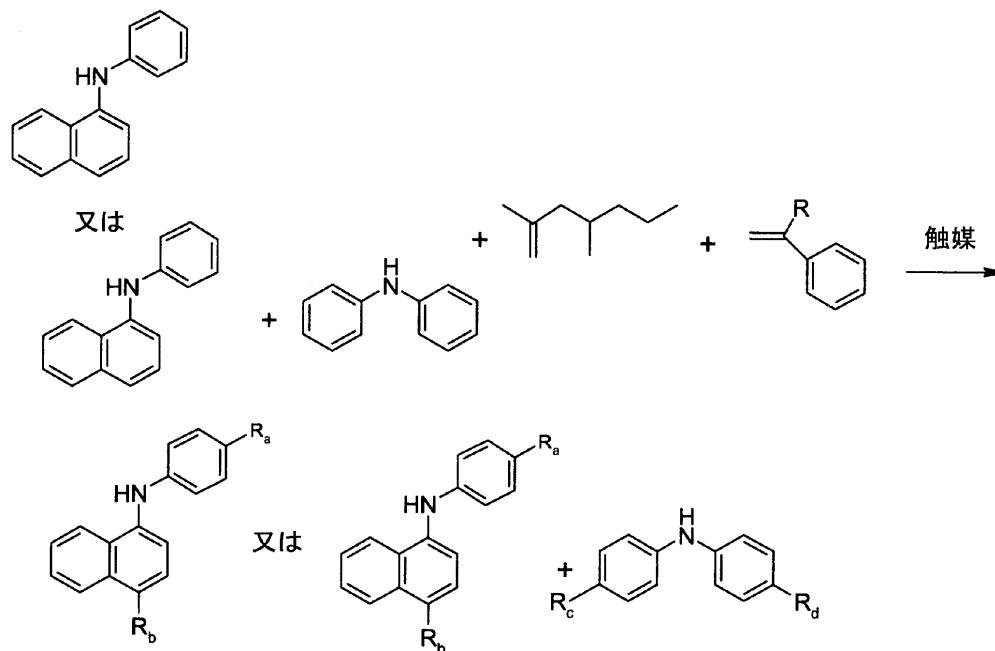
[式中、 R_1 及び R_2 は、互いに独立して、水素原子又は、第三ブチル基、2, 4, 4 - トリメチル - 2 - ペンチル基、2, 4 - ジメチル - 2 - ヘプチル基、1 - フェニルエチル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わし、そして、 R_3 は、第三ブチル基、2, 4, 4 - トリメチル - 2 - ペンチル基、2, 4 - ジメチル - 2 - ヘプチル基、1 - フェニルエチル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わす。] を添加することからなる方法に関する (請求項 3) 。

10

【 0 0 2 9 】

前記方法の具体的な実施態様を、下記の反応スキームにより説明する。

【化 1 7】



20

30

[式中、

R は水素原子 (スチレン) 又はメチル基 (- メチルスチレン) を表わし、

R_a 及び R_b の一方は、水素原子又は、分岐鎖状ノニル基、1 - フェニルエチル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された置換基を表わし、そして、他方は、分岐鎖状ノニル基、1 - フェニルエチル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された置換基を表わし、そして、

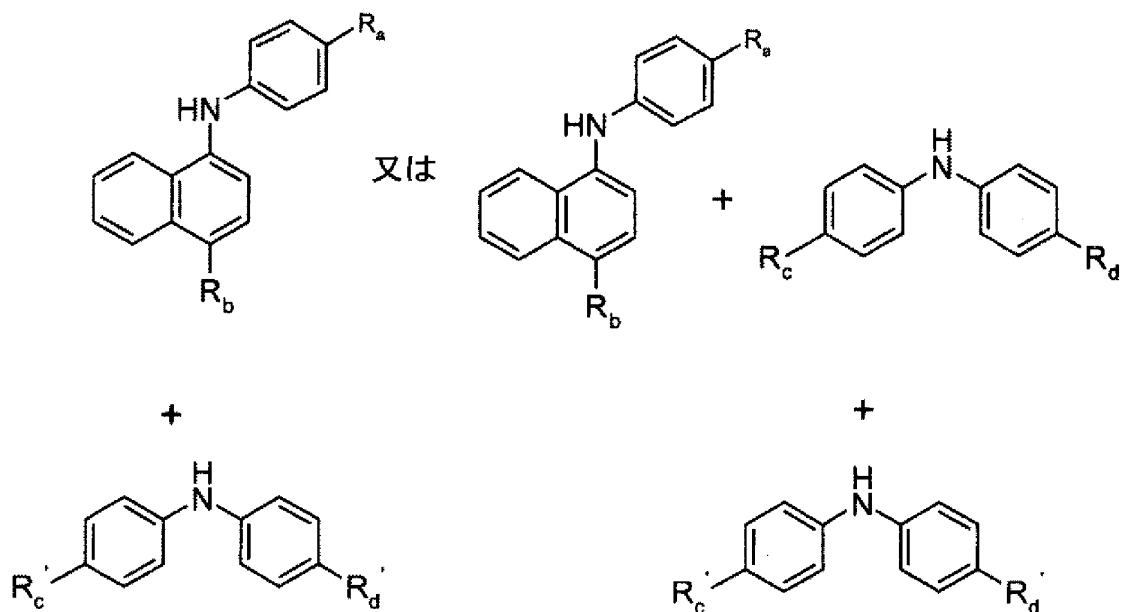
40

R_c 及び R_d の一方は、水素原子又は、分岐鎖状ノニル基、1 - フェニルエチル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された置換基を表わし、そして、他方は、分岐鎖状ノニル基、1 - フェニルエチル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された置換基を表わす。]

【 0 0 3 0 】

前記組成物に化合物 (I I) を混合することにより、下記の組成物が得られる。

【化 1 3】



10

[式中、

20

R_a 、 R_b 、 R_c 又は R_d は上記において定義されたものと同じ意味を表わし、そして R_c' 及び R_d' の一方は水素原子、又は第三ブチル基及び分岐鎖状オクチル基からなる群から選択された置換基を表わし、他方は分岐鎖状オクチル基を表わす。]

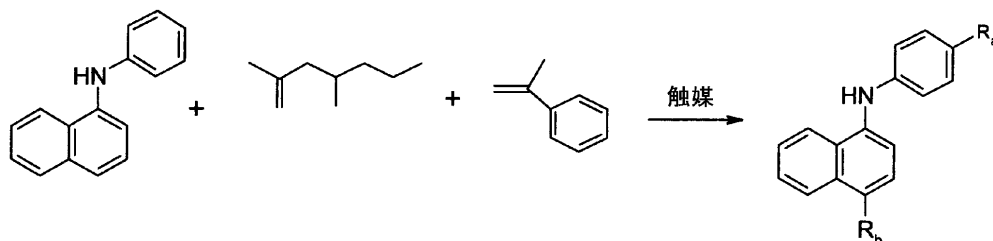
好ましい実施態様において、本発明は、上記において定義された組成物を製造する方法であって、N - ナフチル - N - フェニルアミン (PANA) を、ノネン又は異性体状ノネン混合物を用いて、メチルスチレン及び酸性触媒の存在下でアルキル化し、そして、この反応混合物に、化合物 (II) 又は化合物 (II) の混合物 [式中、 R_1 及び R_2 は、互いに独立して、水素原子又は、第三ブチル基、分岐鎖状オクチル基及び分岐鎖状ノニル基からなる群から選択された炭化水素基を表わし、そして、 R_3 は、第三ブチル基、分岐鎖状オクチル基及び分岐鎖状ノニル基からなる群から選択された炭化水素基を表わす。] を添加することからなる方法に関する。

30

【 0 0 3 1】

前記方法の具体的な実施態様を、下記の反応スキームにより説明する。

【化 1 9】



40

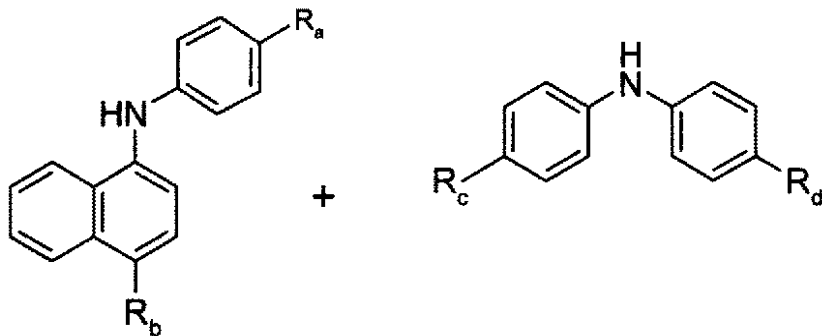
[式中、

R_a 及び R_b の一方は、水素原子又は、分岐鎖状ノニル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された置換基を表わし、そして、他方は、分岐鎖状ノニル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された置換基を表わす。]

【 0 0 3 2】

前記組成物に化合物 (II) を混合することにより、下記の組成物が得られる。

【化 1 4】



10

[式中、

R_a 及び R_b は上記において定義されたものと同じ意味を表わし、そして、

R_c 及び R_d の一方は水素原子、又は第三ブチル基、分岐鎖状オクチル基及び分岐鎖状ノニル基からなる群から選択された置換基を表わし、他方は分岐鎖状オクチル基及び分岐鎖状ノニル基からなる群から選択された置換基を表わす。]

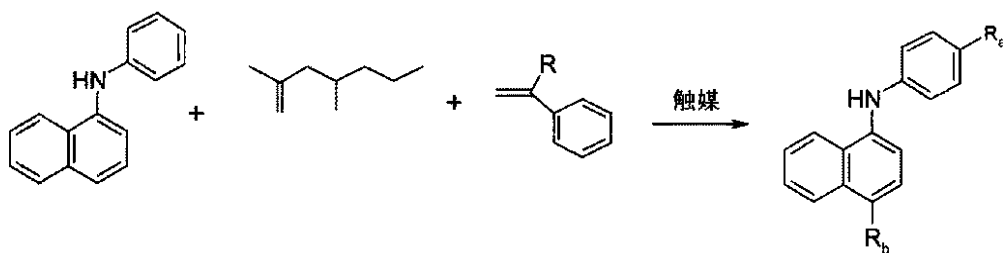
特に好ましい実施態様において、本発明は、少なくとも 1 種の化合物 (I) [式中、 R_1 及び R_2 の一方は、互いに独立して、水素原子又は、分岐鎖状のノニル基、1 - フェニルエチル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わし、そして、他方は、分岐鎖状ノニル基、1 - フェニルエチル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わす。] を含む混合物を製造する方法であって、N - ナフチル - N - フェニルアミン (PANA) を、ノネン又は異性体状ノネン混合物を用いて、スチレン又は α - メチルスチレン及び酸性触媒の存在下でアルキル化することからなる方法に関する。

20

【 0 0 3 3】

前記方法の特別な実施態様を、下記の反応スキームにより説明する。

【化 1 5】



30

[式中、

R は水素原子 (スチレン) 又はメチル基 (α - メチルスチレン) を表わし、

R_a 及び R_b の一方は、水素原子又は、分岐鎖状ノニル基、1 - フェニルエチル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された置換基を表わし、そして、他方は、分岐鎖状ノニル基、1 - フェニルエチル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された置換基を表わす。]

40

非常に好ましい実施態様において、本発明は、少なくとも 1 種の化合物 (I) [式中、 R_1 及び R_2 の一方は、互いに独立して、水素原子又は、分岐鎖状のノニル基、1 - フェニルエチル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わし、そして、他方は、分岐鎖状ノニル基、1 - フェニルエチル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わす。]、並びに、少なくとも 1 種の化合物 (II) [式中、 R_1 及び R_2 は、互いに独立して、水素原子又は、分岐鎖状ノニル基、1 - フェニルエチル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わし、そして、 R_3 は、分岐鎖状ノニル基、1 - フェニルエチル

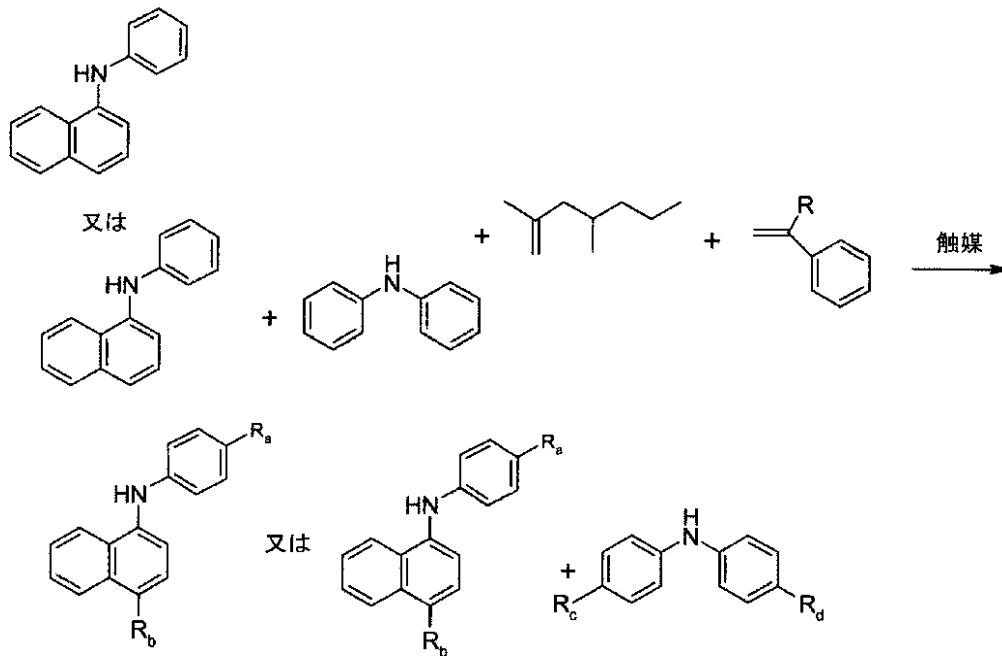
50

基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わす。]を含む混合物を製造する方法であって、N - - ナフチル - N - フェニルアミン (PANA) 又は N - - ナフチル - N - フェニルアミン (PANA) とジフェニルアミンとの混合物を、ノネン又は異性体状ノネン混合物を用いて、スチレン又は - メチルスチレン及び酸性触媒の存在下でアルキル化することからなる方法に関する。

【0034】

前記方法の具体的な実施態様を、下記の反応スキームにより説明する。

【化16】



[式中、

R は水素原子 (スチレン) 又はメチル基 (- メチルスチレン) を表わし、

R_a 及び R_b の一方は、水素原子又は、分岐鎖状ノニル基、1 - フェニルエチル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された置換基を表わし、そして、他方は、分岐鎖状ノニル基、1 - フェニルエチル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された置換基を表わし、そして、

R_c 及び R_d の一方は、水素原子又は、分岐鎖状ノニル基、1 - フェニルエチル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された置換基を表わし、そして、他方は、分岐鎖状ノニル基、1 - フェニルエチル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された置換基を表わす。]

別の実施態様において、本発明は、少なくとも 1 種の化合物 (I) [式中、R₁ 及び R₂ の一方は、互いに独立して、水素原子又は、分岐鎖状のノニル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わし、そして、他方は、分岐鎖状ノニル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わす。] を含む混合物を製造する方法であって、N - - ナフチル - N - フェニルアミン (PANA) を、ノネン又は異性体状ノネン混合物を用いて、 - メチルスチレン及び酸性触媒の存在下でアルキル化することからなる方法に関する。

【0035】

前記方法の具体的な実施態様を、下記の反応スキームにより説明する。

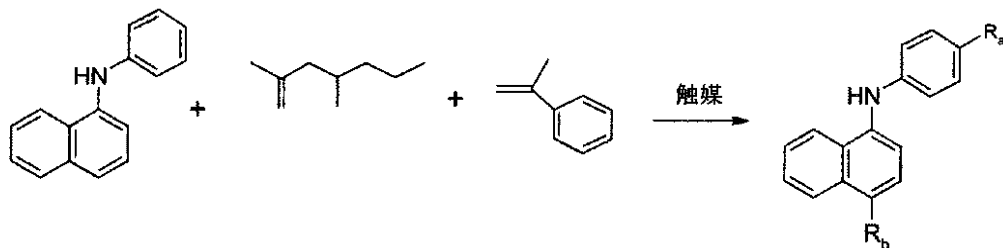
10

20

30

40

【化 17】



[式中、

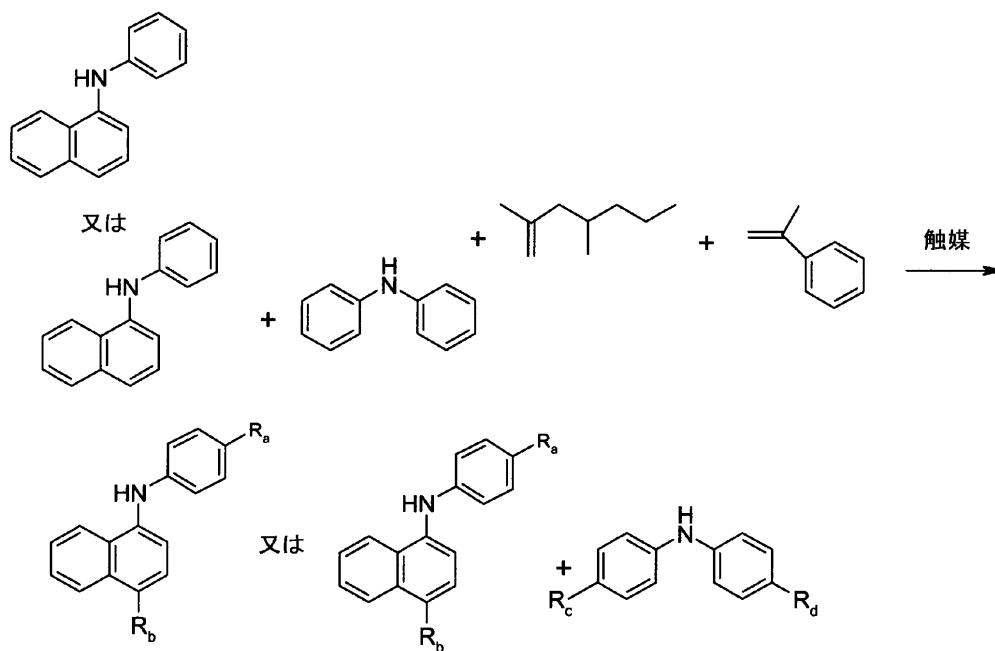
R_a 及び R_b の一方は、水素原子又は、分岐鎖状ノニル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された置換基を表わし、そして、他方は、分岐鎖状ノニル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された置換基を表わす。]

特に適切な実施態様において、本発明は、少なくとも 1 種の化合物 (I) [式中、 R_1 及び R_2 の一方は、互いに独立して、水素原子又は、分岐鎖状のノニル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わし、そして、他方は、分岐鎖状ノニル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わす。]、並びに、少なくとも 1 種の化合物 (II) [式中、 R_1 及び R_2 は、互いに独立して、水素原子又は、分岐鎖状ノニル基、1 - フェニルエチル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わし、そして、 R_3 は、分岐鎖状ノニル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された炭化水素基を表わす。] を含む混合物を製造する方法であって、N - ナフチル - N - フェニルアミン (PANA) 又はジフェニルアミンを、ノネン又は異性体状ノネン混合物を用いて、
- メチルスチレン及び酸性触媒の存在下でアルキル化することからなる方法に関する。

【 0 0 3 6 】

前記方法の特別な実施態様を、下記の反応スキームにより説明する。

【化 24】



[式中、

R_a 及び R_b の一方は、水素原子又は、分岐鎖状ノニル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された置換基を表わし、そして、他方は、分岐鎖状ノニル基、1 - フェニルエチル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された置換

基を表わし、そして、

R_c 及び R_d の一方は、水素原子又は、分岐鎖状ノニル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された置換基を表わし、そして、他方は、分岐鎖状ノニル基及び 2 - フェニル - 2 - プロピル基からなる群から選択された置換基を表わす。]

【0037】

上記変法における適する酸触媒は、プロトン供与体（いわゆるブレンシュテッド酸）、電子受容体化合物（いわゆるルイス酸）、カチオン交換樹脂、アルミノシリケート或いは天然産又は変性された層状シリケートである。

適するプロトン供与体（いわゆるブレンシュテッド酸）は、例えば、塩形成性の無機又は有機酸、例えば、鉱酸、例えば塩酸、硫酸又はリン酸、カルボン酸、例えば酢酸、或いは、スルホン酸、例えばメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸又は p - トルエンスルホン酸である。

適する電子受容体化合物（いわゆるルイス酸）は、例えば、四塩化錫、塩化亜鉛、塩化アルミニウム又は三弗化硼素エーテル錯体である。四塩化錫及び塩化アルミニウムが特に適している。

適するカチオン交換樹脂は、例えば、イオン交換官能基としてスルホン酸基を含むスチレン - ジビニルベンゼンコポリマー、例えば、ローム アンド ハース (Rohm and Haas) 社の公知製品アンバーライト (Amberlite) (登録商標) 及びアンバーリスト (Amberlyst) (登録商標)、例えば、アンバーライト (AMBERLITE) 200、或いは、ダウ ケミカルズ (Dow Chemicals) 社のダウウェックス (Dowex) (登録商標) 50、ペルフルオロ化されたイオン交換樹脂、例えば、デュポン (DuPont) 社のナフィオン (Nafion) (登録商標) H、或いは、他の過酸イオン交換樹脂、例えば、アプライド キャタリシス (Applied Catalysis) 61、第 1 ~ 25 頁 (1990 年) にティー・ヤマグチ (T. Yamaguchi) により、或いは、ジャーナル オブ ケミカル ソサエティ (J. Chem. Soc.)、ケミカル コミュニケーション (Chemical Comm.) 1980 年、第 851 ~ 852 頁にエム・ヒノ (M. Hino) により記載されたものである。

適するアルミノシリケートは、例えば、酸化アルミニウム約 10 ~ 30 % 及び二酸化珪素約 70 ~ 90 % を含み、そして石油化学において使用される非晶質アルミニウムシリケート、例えば、ケッチェン (Ketjen) 社 [アクゾ (Akzo) 社] のアルミニウムシリケート HA - HPV (登録商標)、又は、結晶質アルミニウムシリケート、例えば、無機カチオン交換体として、いわゆる分子篩として又は石油化学においていわゆるクラッキング触媒として使用される、いわゆるゼオライト、例えばフォージャサイト、例えばゼオライト X、例えば 13X [ユニオン カーバイド (Union Carbide) 社製] 又は SZ - 9 [グレイス (Grace) 社製]、ゼオライト Y、例えば LZ - 82 (ユニオン カーバイド社製)、超安定性 Y ゼオライト、例えばオクタキャット (Octacat) (グレイス社製)、モルデナイト、例えばゼオロン (Zeolon) 900H (登録商標) [ノートン (Norton) 社製]、或いは、ゼオライトベーター、例えば H - BEA [シュードヒエミー (Suedchemie) 社製]、或いは、ゼオライト ZSM - 12 (登録商標) [モービル オイル (Mobil Oil) 社製] である。

適する天然産層状シリケートは酸性土又は酸性白土とも呼ばれており、そして例えばモンモリロナイトであり、これは、例えば鉱酸、例えば硫酸及び / 又は塩酸を用いて活性化され得、そして、これは、好ましくは、10 % 未満、好ましくは 5 % 未満の水分含有率を有し、例えば、いわゆるフラー (Fuller) 型、例えば名称フルキャット (Fulcat) (登録商標) [ロックウッド アディティブズ (Rockwood Additives) 社製] の下に市販品を入手可能な型、例えばフルキャット 22B、220、230 及び 240 型 (硫酸を用いて活性化された白土)、フルモント (Fulmont) (登録商標) (ロックウッド アディティブズ社製)、例えば XMP - 4、XMP - 3 型の土又は白土、或いは、シュードヒエミー社製の K5、K10、K20 及び K30 型 (塩酸を用いて活性化された白土)、KS 及び KS F 型 (硫酸を用いて活性化された白土) 又は K

10

20

30

40

50

S F 0 型（塩酸及び硫酸を用いて活性化された白土）の酸性白土であり、そしてまた、ベントナイトをベースとする白土、例えば、フィルトロール（F i l t r o l）（登録商標）又はレトロール（R e t r o l）（登録商標）型の製品、例えば F - 1 3、F - 2 0 等〔エンゲルハート社（E n g e l h a r d C o r p .）製〕である。

【 0 0 3 8 】

本方法の特に好ましい実施態様は、フルキャット（F u l c a t）（登録商標）2 2 B（遊離水分 4 % を含み、そして酸滴定 2 0 m g K O H / g を有する、酸により活性化されたモンモリロナイト）を使用することからなる方法である。

変性された層状シリケートは柱状白土とも呼ばれ、そして、上記の天然産層状シリケートから誘導され、シリケート層の間に、例えば、ジルコニウム、鉄、亜鉛、ニッケル、クロム、コバルト又はマンガン、或いは稀土類元素の酸化物を含む。変性された層状シリケートは、中でも、ジャーナル オブ ケミカル ソサエティ、ケミカル コミュニケーション、1 9 8 9 年、第 1 3 5 3 ~ 1 3 5 4 頁にジェイ・クラーク（J . C l a k）等により記載されている。特に好ましい変性された層状シリケートは、例えば、コントラクトケミカルズ（C o n t r a c t C h e m i c a l s）社により製造された製品エンヴィロキャット（E n v i r o c a t）（登録商標）E P Z - 1 0、E P Z G 又は E P I C である。

酸性触媒は、例えば、用いられたアミン反応物の質量に対して、1 ~ 5 0 質量%、好ましくは 5 ~ 2 5 質量%、非常に好ましくは 5 ~ 2 0 質量% の量、或いは、いわゆるブレンシュテッド酸又はルイス酸が使用される場合は、用いられたアミン反応物の質量に対して、0 . 0 0 2 ないし 1 0 モル%、好ましくは 0 . 1 ないし 5 . 0 モル% の量添加することができる。

双方の反応段階における反応は、溶剤又は希釈剤の存在下、又は好ましくは不存在下で行うことができる。溶剤が使用される場合は、それは、与えられた反応条件下で不活性であり且つ適切な高い沸点を有しなければならない。適する溶剤は、例えば、所望によりハロゲン化された炭化水素、極性非プロトン性溶媒、液体アミド及びアルコールである。例示すべきものは、石油エーテルフラクション、好ましくは高沸点のもの、トルエン、メシチレン、ジクロロベンゼン、テトラヒドロフラン（T H F）、ジメチルホルムアミド（D M F）、ジメチルアセトアミド（D M A）、ヘキサメチルリン酸トリアミド（H M P T A）、グリム及びジグリム、ジメチルするホキシド（D M S O）、テトラメチル尿素（T M U）、高級アルコール、例えばブタノール又はエチレングリコールである。

好ましいものは、前記方法において使用される芳香族アミン 1 モル量当たり過剰モルのアルケンが約 1 ないし 1 0、好ましくは約 1 . 5 ないし 5、そして非常に好ましくは 2 ないし 3 の生成物である。過剰モルのアルケンを用いると、ジフェニルアミン 1 % 未満及びフェニル - - ナフチルアミン 1 % を有する生成物を得ることができる。1 % 未満の D P A 及び P A N A を含む生成物は低毒性であり、従って、表示する必要はない。

本発明の好ましい実施態様において、- メチルスチレン又はスチレンと混合するノネンの過剰量の範囲は 1 ないし 5、好ましくは 1 ないし 3、とりわけ 1 . 5 ないし 2 モルである。スチレン又は - メチルスチレン 0 . 5 モルの更なる量の添加は、生成物中のジフェニルアミン含有率を 1 % 未満に低下させる。1 % 未満の D P A を含む組成物は低毒性であり、従って、表示する必要はない。

【 0 0 3 9 】

前記方法の生成物は、第一アルキル化段階において、脂肪族アルケンを用いるアルキル化が、例えば、1 2 0 ないし 2 5 0 の温度範囲において、とりわけ 1 5 0 ないし 2 2 0 の温度範囲において行われる場合に得られる。第二反応段階の、スチレンを用いるアルキル化における反応温度は、約 6 0 ないし 2 5 0、好ましくは 1 1 0 ないし 2 0 0、とりわけ 1 1 0 ないし 1 4 0 である。

前記方法は、出発物質及び触媒として酸性白土を適する反応容器に導入し、そして、所定温度に加熱することにより行うことができる。もう一つの変法において、トリプロピレン及び更なるアルケン（- メチルスチレン又はスチレン）が、その後、反応混合物に添

加され得る。トリプロピレンの供給時間は、好ましくは0.5時間ないし10時間、そして特に1時間ないし3時間である。この反応は好ましくは、有機溶剤を添加することなく行われる。1%未満のジフェニルアミン含有率及びフェニル - - ナフチルアミン含有率が達成される前に、反応時間は数時間、とりわけ、第一段階においては5時間ないし10時間、そして、第二段階においては2時間ないし5時間に達し得る。これは、試料を採取すること及び分析法により決定することができる。この反応は好ましくは、常圧下で行われる。高められた温度における反応は、例えば、絶対圧1バールないし10バールの加圧下で、オートクレーブ中において可能である。

前記方法において使用される酸性白土は、濾過、遠心又は傾瀉により反応混合物から除去することができ、そして、再使用可能である。実用上、それらは、アミン反応物の全量に対して、5.0質量%ないし20.0質量%、とりわけ5.0質量%ないし10.0質量%の量使用される。所望により、前記混合物は、慣用の方法、例えば蒸溜により、精製される。

2種の異なるアルケンを使用した、アルキル化により得られた生成物は、好ましい粘性を有する。例えば、ウペローデ粘度計において、アルキル化されたジフェニルアミン混合物に対して、40で300mm²/秒ないし400mm²/秒の低い動粘度が測定される(ASTM D445-94法、ミクロ-ウペローデ2.0mLないし3.0mL、ウペローデ係数約5)。この値は、ノネンのみを用いるアルキル化により製造された生成物、例えば、米国特許第6315925号明細書に開示された方法により得られた生成物、例えば、1モルのDPAと4モルのノネンとの反応生成物(これは、450mm²/秒ないし500mm²/秒の粘度を有する)、或いは、DPAとノネンとAlCl₃との反応により、フランス国特許第1508785号明細書に基づいて得られる反応生成物(これは、550mm²/秒を超える粘度を有する)の場合よりも低い。更に、触媒として塩化アルミニウムを用いてアルキル化した生成物は、酸性白土を用いてアルキル化した生成物(ガードナー数2ないし3を持つ)に比較して、激しい着色を有する(ガードナー数9ないし10)。

【実施例】

【0040】

下記実施例により、本発明を説明する。

略号：rpm：回転/分；GC：ガスクロマトグラム

GCにおける面積%は100%まで正確に加算されない。未知成分は同定しない。

1 ジフェニルアミンと、トリプロピレン及び - メチルスチレンとの反応

1.1 反応は、以下のもの：

- ・熱交換液(加熱可能な高温油)を満たした二重被覆ジャケット
- ・開始前にトリプロピレンで満たされた、水分離器を備えた還流冷却機
- ・トリプロピレン及び - メチルスチレン反応物のための供給ユニット
- ・回転翼型攪拌機
- ・温度指示計
- ・試料採取装置

を備えた300mLガラス反応容器内で行われた。

反応容器にジフェニルアミン[ドウスロ(Duslo)社製]260gを投入し、これを容器温度80で溶解した。フルキャット22B(ロックウッド アディティブズ社製)26.0gを、攪拌下で添加した。この反応容器を密封し、20ミリバールに減圧し、そして、不活性条件のために窒素でリンスした。攪拌速度を500rpmに設定し、そして、反応容器を1時間以内に220に加熱した。この温度で、トリプロピレン[エクソン ヨーロッパ(Exxon Europe)製]291.0gを、2時間にわたり反応容器に供給した。反応混合物は、トリプロピレンの供給開始から5分ないし10分後に沸騰し始めた。触媒に吸着された水を、トリプロピレンと共に共沸混合物として溜去し、そして、水分離器で除去した。トリプロピレンの持続的添加に応じて、反応物の沸点は、供給終了までに、220から160ないし165に徐々に低下した。ジャケット温度

を、反応混合物の温度よりも20 高く調節することにより、反応混合物は、全供給時間の間、沸騰を維持した。更に2時間ないし4時間、160 ないし165 で攪拌することにより、反応物のジフェニルアミン含有率は、反応物のアミン含有量に対して、10%未満に低下した。反応混合物を、0.5時間以内に130 に冷却した。 -メチルスチレン[メルク(Merck)社製]91gを、1時間以内に130 で添加した。反応の間に、反応混合物の温度は133 ないし134 に上昇した。反応物中のアミン含有量に対して、ジフェニルアミン1%未満の最終含有率が、2時間の反応時間の間に得られた。

触媒を、攪拌することなく1時間、反応容器内に止まらせる。反応混合物を、ガラス管により、反応容器の頂部から除去した。反応混合物を、細孔径約1 μ ないし3 μ を持つフィルターを通して濾過した。濾液を、段を持たない蒸溜容器に移送した。未変換の出発物質トリプロピレン及び -メチルスチレンを、最高底部温度260 及び最小真空度10ミリバールで、真空蒸溜により溜去した。蒸溜容器を80 に冷却し、そして、大気圧に達するまで、窒素開放した。黄色で且つ粘稠の液約500gが得られた。キャピラリーカラムガスクロマトグラフィーにより決定された最終生成物の組成を、以下に示す。

【0041】

1.2 分析結果

1.2.1 キャピラリーカラムガスクロマトグラフィー

ガスクロマトグラフ：ヒューレット パッカード(Hewlett Packard)社製HP6890

注入方法：直接注入”オンカラム”

注入容積：1.0 μ L

カラム：溶融シリカ、長さ15m、直径0.32mm[ジェイ アンド ダブリュ(J & W)社製]

固定相：シリコーン油(5%-フェニルメチルポリシロキサン)DB-5、フィルム相0.25 μ

検出器：FID(検出限界を参照)

積分時間：3.0分ないし33.0分

キャリアガス：He(1.6mL/分)

補助ガス：H₂(30mL/分)、空気(400mL/分)

温度：

注入器：100 で0.5分、320 まで100 /分、320 で30分

オープン：100 で1.0分、320 まで10 /分、320 で10分

検出器：340

評価方法：補正係数無しの面積%による

検出限界：0.05面積%

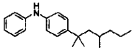
10

20

30

【表 1】

表

成分	提案された構造	分子量	保持時間	GCにおける成分の面積%
ジフェニルアミン		169.23	8.2	0.81/0.81%
4-ノニルジフェニルアミン		295.47	13.8	1.11/1.11%
4-ノニルジフェニルアミン		295.47	16.1	31.60/31.60%
4-α-メチルスチリルジフェニルアミン		287.40	17.6	7.51/7.51%
4,4'-ジノニルジフェニルアミン	異性体	421.71	19.3	1.25/1.29%
4,4'-ジノニルジフェニルアミン		421.71	21.6	18.39/18.40%
4-α-メチルスチリル-4'-ノニルジフェニルアミン		413.65	23.6	30.87/30.85%
4,4'-ジ-α-メチルスチリルジフェニルアミン		405.58	25.0	8.26/8.26%
トリ-α-メチルスチリルジフェニルアミン		523.76	29.5	<0.05/<0.05%

1. 2. 2 デュマ法を用いて決定した窒素含有率は 3. 9 % であった。

1. 2. 3 過塩素酸を用いる滴定により決定した塩基性窒素は 3. 7 5 % であった。

1. 2. 4 40 でウペローデ法による動粘度は 4 3 0 m m² / 秒であった。

【 0 0 4 2 】

2 N - - ナフチル - N - フェニルアミン (P A N A) と、過剰の - メチルスチレンとの反応

2. 1 以下のものを備えた 1 0 0 0 m L ガラス反応容器：：

- ・高温オイルヒーティングを備えたジャケット
- ・開始前に - メチルスチレンで満たされた、水分離器を備えた還流冷却機
- ・ - メチルスチレン反応物のための供給ユニット
- ・回転翼型攪拌機及び試料採取装置
- ・温度指示計
- ・真空設備及び窒素ガスを用いる不活性ガス雰囲気

に P A N A (メルク社製) 4 0 3 g 及びフルキャット 2 2 B (ロックウッド アディティブズ社製) 4 0 . 3 g を投入した。この反応容器を密封し、2 0 ミリバールに減圧し、そして、窒素でフラッシュした。周囲温度を 1 3 0 に設定し、そして、P A N A 溶融体が約 8 0 で形成された。攪拌速度を 5 0 0 r p m に設定し、そして、反応物を 0 . 5 時間以内に 1 3 0 に加熱した。触媒に形成された水を約 1 0 0 で、水分離器内に除去した。1 3 0 に到達した後、P A N A 1 モル当たり - メチルスチレン 2 . 2 モルに相当する - メチルスチレン 4 7 7 . 8 g を、3 時間の間に添加した。反応熱の結果、内部温度は約 1 3 5 に上昇した。

供給物を添加後、反応物を更に 3 時間、1 3 0 ないし 1 3 5 の内部温度に維持した。反応物を 1 1 0 に冷却し、そして、触媒を除去するために濾過した。残存する - メチルスチレンを、最高底部温度 2 5 5 及び圧力 2 0 ミリバールで溜去した。G C 分析により決定された下記組成を持つ生成物 6 0 0 g が生成した。

【 0 0 4 3 】

2.2 分析結果

2.2.1 キャピラリーカラムガスクロマトグラフィー

ガスクロマトグラフ：ヒューレット パッカード社製 H P 6 8 9 0

注入手法：オンカラム

注入容積：1.0 μ L

カラム：溶融シリカ、長さ15 m、直径0.32 mm (ジェイ アンド ダブリュ社製)

固定相：シリコーン油 (5% - フェニルメチルポリシロキサン) D B - 5、フィルム厚0.25 μ

検出器：F I D (感度は検出限界を参照)

積分時間：3.0分ないし36.0分

キャリアガス：He (1.6 mL / 分)

補助ガス：H₂ (30 mL / 分)、空気 (400 mL / 分)

温度：

注入器：100 で0.5分、350 まで100 / 分、350 で30分

オープン：100 で1.0分、350 まで10 / 分、350 で10分





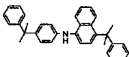
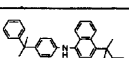
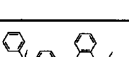
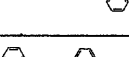
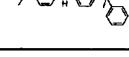
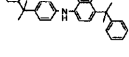
検出器：370

サイクルの継続時間：36分

試料調製：トルエン20 mL 中に試料95 mg ないし115 mg

【表2】

表

成分	GC/MS により 提案された構造	分子量	保持 時間	GCにおける成分 の面積%
α -メチルスチレンの二量体	異性体	236.36	9.0	3.51/3.51%
α -メチルスチレンの二量体	異性体	236.36	10.2	1.42/1.42%
フェニル- α -ナフチルアミン		219.29	13.7	0.83/0.83%
モノ- α -メチルスチリル-フェニル- α - ナフチルアミン		337.47	19.1	0.17/0.17%
モノ- α -メチルスチリル-フェニル- α - ナフチルアミン		337.47	20.5	0.23/0.23%
モノ- α -メチルスチリル-フェニル- α - ナフチルアミン		337.47	21.7	70.12/70.10%
ジ- α -メチルスチリル-フェニル- α - ナフチルアミン		455.65	24.4	0.27/0.27%
ジ- α -メチルスチリル-フェニル- α - ナフチルアミン		455.65	24.7	0.74/0.74%
ジ- α -メチルスチリル-フェニル- α - ナフチルアミン		455.65	26.0	0.42/0.42%
ジ- α -メチルスチリル-フェニル- α - ナフチルアミン		455.65	26.8	13.09/13.09%
ジ- α -メチルスチリル-フェニル- α - ナフチルアミン		455.65	26.9	0.15/0.15%
トリ- α -メチルスチリル-フェニル- α - ナフチルアミン	 又は異性体	573.82	29.5	0.90/0.90%

10

20

30

40

50

- 2.2.2 デュマ法による元素分析：炭素 89.3%、水素 7.0%、窒素 3.4%
2.2.3 過塩素酸を用いる滴定による塩基性窒素：3.3%
2.2.4 80 でウペローデ法により決定した動粘度：215 mm² / 秒

【0044】

3 N - - ナフチル - N - フェニルアミン (PANA) 及びジフェニルアミン (DPA) と、トリプロピレン及び - メチルスチレンとの反応

3.1 反応は、以下のもの：

- ・加熱可能な高温油を満たしたジャケット
- ・開始前にトリプロピレンで満たされた、水分離器を備えた還流冷却機
- ・トリプロピレン及び - メチルスチレン反応物のための供給ユニット
- ・回転翼型攪拌機
- ・温度指示計
- ・試料採取装置

を備えた 1000 mL ガラス反応容器内で行われた。

反応容器にジフェニルアミン (ドゥスコ社製) 113.4 g 及びフェニル - - ナフチルアミン (メルク社製) 146.9 g を投入した。フルキャット 22B (ロックウッドアディティブズ社製) 26.0 g を、攪拌下で添加した。この反応容器を密封し、20 ミリバールに減圧し、そして、不活性条件のために窒素開放した。攪拌速度を 500 rpm に設定し、そして、反応容器を 1 時間以内に 220 に加熱した。この温度で、トリプロピレン (エクソン ヨーロッパ社製) 423 g を、2 時間にわたり反応容器に供給した。反応混合物は、トリプロピレンの供給開始から 10 分後に沸騰し始めた。触媒に吸着された水を、トリプロピレンと共に共沸混合物として溜去し、そして、水分離器で除去した。トリプロピレンの持続的添加に応じて、反応物の沸点は、供給終了までに、220 から 160 ないし 165 に徐々に低下した。ジャケット温度を、反応混合物の温度よりも 20 高く調節することにより、反応混合物は、全供給時間の間、沸騰を維持した。更に 4 時間、160 ないし 165 で攪拌することにより、反応物のジフェニルアミン含有率は、反応物のアミン含有量に対して、10%未満に低下した。反応混合物を、0.5 時間以内に 130 に冷却した。 - メチルスチレン (メルク社製) 79 g を、1 時間以内に 130 で添加した。反応の間に、反応混合物の温度は 133 ないし 134 に上昇した。反応物中のアミン含有量に対して、ジフェニルアミン 1%未満の最終含有率が、2 時間の更なる反応時間の間に得られた。

【0045】

3.2 分析結果

3.2.1 キャピラリーカラムガスクロマトグラフィー


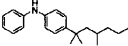
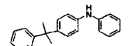
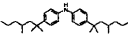
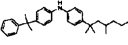
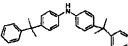
10

20

30

【表 3】

表

成分	GC/MSにより 提案された構造	分子量	保持 時間	GCにおける成分 の面積%
ジフェニルアミン		169.23	8.2	0.81/0.81%
α-メチルスチレンの二量体	異性体	236.36	9.4	<0.05/<0.05%
α-メチルスチレンの二量体	異性体	236.36	10.1	<0.05/<0.05%
α-メチルスチレンの二量体	異性体	236.36	10.6	0.08/0.08%
4-ノニルジフェニルアミン	異性体	295.47	13.8	1.11/1.11%
4-ノニルジフェニルアミン		295.47	16.1	31.60/31.60%
4-α-メチルスチレニルジフェニルアミン		287.40	17.6	7.51/7.51%
4,4'-ジノニルジフェニルアミン	異性体	421.71	19.3	1.25/1.29 %
4,4'-ジノニルジフェニルアミン		421.71	21.6	18.39/18.40%
4-α-メチルスチリル-4'-ノニル ジフェニルアミン		413.65	23.6	30.87/30.85%
4,4'-ジ-α-メチルスチレン ジフェニルアミン		405.58	25.0	8.26/8.26 %
トリ-α-メチルスチレンジフェニルアミン		523.76	29.5	<0.05/<0.05%

3.2.2 デュマ法による元素分析：炭素 87.0%、水素 9.8%、窒素 3.4%

3.2.3 過塩素酸を用いる滴定による塩基性窒素：3.5%

3.2.4 80 での動粘度：58 mm² / 秒

【0046】

4 ジフェニルアミン（DPA）と、トリプロピレン及びスチレンとの反応


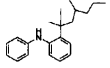

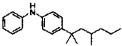

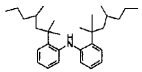
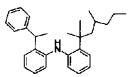
4.1 実施例 1 に基づいて、ジフェニルアミン（ドウスロ社製）260 g とトリプロピレン（エクソン ヨーロッパ社製）291 g とを反応させ、次いで 130 で時間以内に、スチレン（メルク社製）80 g を添加することにより、実施例 1 と同様の方法で、DPA を、トリプロピレン及びスチレンを用いてアルキル化した。反応の間に、温度は 133 ないし 134 に上昇した。反応物中のアミン含有量に対して、ジフェニルアミン 1% 未満の最終含有率が、2 時間の更なる反応時間の間に達成された。反応物を濾過し、そして、実施例 1 に基づいて、最高底部温度 260 及び絶対圧力 10 ミリバールで、過剰量のトリプロピレンを蒸溜により除去した。黄色で且つ粘稠の液約 492 g が得られた。

4.2 分析結果

4.2.1 キャピラリーカラムガスクロマトグラフィー（分析法は実施例 1 を参照のこと）

【表 4】

表

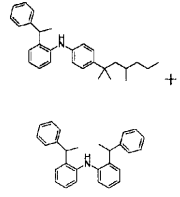
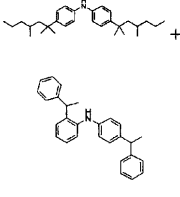
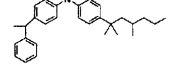
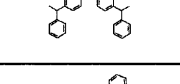
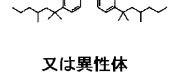
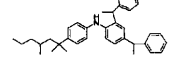
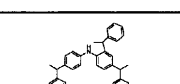
成分	GC/MSにより 提案された構造	分子量	保持 時間	GCにおける成分の 面積%
ジフェニルアミン		169.23	8.3	0.36/0.36%
スチレンの二量体	異性体	208.30	9.1	<0.05/<0.05%
スチレンの二量体	異性体	208.30	9.3	<0.05/<0.05%
スチレンの二量体	異性体	208.30	10.1	<0.05/<0.05%
2-ノニルジフェニルアミン		295.47	13.0– 14.9	1.40/1.41%
2-ステリルジフェニルアミン		273.38	15.2	1.92/1.92%
4-ノニルジフェニルアミン		295.47	15.3– 17.1	39.97/40.03%
4-ステリルジフェニルアミン		273.38	17.3	5.14/5.15%
2,2'-ジノニルジフェニルアミン		421.71	17.8– 19.4	0.38/0.38%
2-ステリル-2'-ノニルジフェニルアミン		399.62	19.4– 20.5	5.66 5.65%

10

20

【表 5】

表(続き)

成分	GC/MSにより 提案された構造	分子量	保持 時間	GCにおける成分 の面積%
2-スチリル-4'-ノニルジフェニルアミン + 2,2'-ジスチリルジフェニルアミン		399.62 + 377.53	20.5 – 21.5	9.70/9.70%
4,4'-ジノニルジフェニルアミン + 2,4'-ジスチリルジフェニルアミン		421.71 + 377.53	21.5 – 22.7	17.34/17.30%
4-スチリル-4'-ノニルジフェニルアミン		399.62	22.7 – 24.0	6.89/ 6.87%
4,4'-ジスチリルジフェニルアミン		377.53	24.2	5.11/ 5.11%
ジノニル スチリルジフェニルアミン 又は異性体		525.86	24.3 – 25.1	2.19/ 2.19%
ノニル スチリルジフェニルアミン 又は異性体		503.68	25.2 – 26.2	1.45/1.44%
2,4,4'-トリスチリルジフェニルアミン		481.68	26.8	2.24/2.25%

注：幾つかの群は、提案されたガスクロマトグラフィー法を用いて分離されなかった。

4 . 2 . 2 デュマ法による元素分析：炭素 8 5 %、水素 9 . 6 %、窒素 4 . 2 %

4 . 2 . 3 過塩素酸を用いる滴定による塩基性窒素：4 . 1 %

4 . 2 . 4 4 0 でウペローデ法により決定した動粘度は 2 7 7 m m² / 秒であった。

【 0 0 4 7 】

5 応用結果

【表 6】

表 1

組成 / 試験体	1	2	3	4	5
基剤 ¹⁾	残部	残部	残部	残部	残部
PANA	1.5	--	--	--	--
イルガノックス L01 ²⁾	1.5	--	--	--	--
実施例 2 の反応生成物 ³⁾ [APAN]	--	1.5	1.2	1.0	0.8
イルガノックス L67 ⁴⁾ [ADPA]	--	1.5	1.8	2.0	2.2
比率 APAN:ADPA	50:50	50:50	40:60	35:65	25:75
Δ TAN ⁵⁾	1.59	1.62	2.19	3.43	0.86
Δ% 粘度 ⁶⁾ 40°C	23.8	20.1	23.6	23.3	25.5
スラッジ ⁷⁾ [mg]	4.7	6.3	4.7	6.6	8.3
Δ Cu ⁸⁾ [mg/cm ²]	0.16	-0.04	-0.07	-0.10	-0.04

60、ホットプレート上での磁気（棒）攪拌により、混合物が得られた。

¹⁾ 合成ペンタエリトリールエステル中にトリアリールホスフェート 2 % 及びトリアゾール金属奪活剤 0.1 % を含む油性基剤

²⁾ イルガノックス L01 : 4, 4' - ジ第三オクチルジフェニルアミン

³⁾ N - ナフチル - N - フェニルアミン (PANA) と、過剰の - メチルスチレンとの反応生成物

⁴⁾ ノニル化 (モノ / ジ / トリ) ジフェニルアミン

⁵⁾ TAN : 全酸価 : ASTM D664 電位差滴定法

⁶⁾ % 粘度 40 : 粘度は、40 で、ASTM D445 動粘度法により測定した。

⁷⁾ 予め乾燥され且つ予め秤量されたワットマン (Whatman) 第 41 番フィルター紙を通して試験油を濾過することにより、スラッジを決定した。

⁸⁾ 銅腐食は、銅試片の重量損失により決定した。試験後、銅試片を洗浄し、そして、n - ヘプタンに含浸した棉球を用いて拭いた。前記試片を乾燥させ、ほぼ 0.1 mg まで秤量し、そして、前記試片の寸法をほぼ 0.1 cm まで測定した。腐食を mg / cm² で記録した。銅、銀、アルミニウム及びマンガンの各試片の重量損失は無視し得るものであった。

【 0048 】

適用結果

【表 7】

表 2

組成 / 試験体	1	2	3
基剤 ¹⁾	残部	残部	残部
PANA	1.5	--	--
イルガノックス L01 ²⁾	1.5	--	--
イルガノックス L57 ⁹⁾	--	1.5	--
ナウガルブ APAN ¹⁰⁾	--	1.5	--
実施例 3 の反応生成物	--	--	3.0
Δ TAN ⁵⁾	1.59	0.60	0.96
$\Delta\%$ 粘度 ⁶⁾ 40°C	23.8	24.6	20.0
スラッジ ⁷⁾ [mg]	4.7	34.7	2.3
Δ Cu ⁸⁾ [mg/cm ²]	0.16	-0.04	-0.02

60、ホットプレート上での磁気（棒）攪拌により、混合物が得られた。

¹⁾ ~ ⁸⁾ 実施例 5 を参照

⁹⁾ イルガノックス L 5 7 : アルキル化（第三ブチル、分岐鎖状オクチル）ジフェニルアミン

¹⁰⁾ ナウガルブ A P A N : テトラプロピレンを用いてアルキル化された A P A N

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 1 0 L 1/223 (2006.01)	C 1 0 L 1/223	
C 0 9 K 5/08 (2006.01)	C 0 9 K 5/00	E
C 0 9 K 15/18 (2006.01)	C 0 9 K 5/00	F
C 2 3 F 11/14 (2006.01)	C 0 9 K 15/18	
C 1 0 M 133/54 (2006.01)	C 2 3 F 11/14	1 0 1
C 0 7 B 61/00 (2006.01)	C 1 0 M 133/54	
C 1 0 N 30/10 (2006.01)	C 0 7 B 61/00	3 0 0
C 1 0 N 40/04 (2006.01)	C 1 0 N 30:10	
C 1 0 N 40/08 (2006.01)	C 1 0 N 40:04	
C 1 0 N 40/20 (2006.01)	C 1 0 N 40:08	
C 1 0 N 40/25 (2006.01)	C 1 0 N 40:20	Z
C 1 0 N 70/00 (2006.01)	C 1 0 N 40:25	
	C 1 0 N 70:00	

(74)代理人 100109690

弁理士 小野塚 薫

(74)代理人 100131266

弁理士 高 昌宏

(74)代理人 100093414

弁理士 村越 祐輔

(72)発明者 アエブリ, ビート, ミカエル

スイス国, ツェーハー - 4 0 5 6 バーゼル, ロスリンガーシュトラッセ 1

(72)発明者 エヴァンス, サミュエル

スイス国, ツェーハー - 1 7 2 3 マルリー, ルート デ カルボナーレ 1 7

(72)発明者 リビュード, マルク

スイス国, ツェーハー - 2 8 0 0 デレモン, レ クラリン 1 8

(72)発明者 チャサン, デヴィッド, エリーザー

アメリカ合衆国, ニュージャージー 0 7 6 6 6 , ティーネック, ウィンドソー ロード 1 1 0
0

審査官 高橋 直子

(56)参考文献 特開平 0 2 - 1 8 8 5 5 5 (J P , A)

特開平 1 1 - 0 1 2 2 3 4 (J P , A)

特開平 1 1 - 2 4 6 4 9 3 (J P , A)

英国特許第 0 2 3 8 4 2 4 5 (G B , B)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

C10M 133/12

C07C 209/60

C07C 211/55

C07C 211/58

C09K 5/08

C09K 15/18

C10L 1/223

C10M 133/54

C10M 169/04

C23F 11/14
C07B 61/00
C10N 30/10
C10N 40/04
C10N 40/08
C10N 40/20
C10N 40/25
C10N 70/00
CA/REGISTRY(STN)