

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6855471号
(P6855471)

(45) 発行日 令和3年4月7日 (2021. 4. 7)

(24) 登録日 令和3年3月19日 (2021. 3. 19)

(51) Int. Cl.

F I

C 1 O M 133/02	(2006. 01)	C 1 O M 133/02
C 1 O M 133/12	(2006. 01)	C 1 O M 133/12
C 1 O M 133/22	(2006. 01)	C 1 O M 133/22
C 1 O M 133/16	(2006. 01)	C 1 O M 133/16
C 1 O N 30/10	(2006. 01)	C 1 O N 30:10

請求項の数 16 (全 38 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2018-519795 (P2018-519795)
(86) (22) 出願日	平成28年10月6日 (2016. 10. 6)
(65) 公表番号	特表2018-532025 (P2018-532025A)
(43) 公表日	平成30年11月1日 (2018. 11. 1)
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/055664
(87) 国際公開番号	W02017/074672
(87) 国際公開日	平成29年5月4日 (2017. 5. 4)
審査請求日	令和1年9月26日 (2019. 9. 26)
(31) 優先権主張番号	14/928, 050
(32) 優先日	平成27年10月30日 (2015. 10. 30)
(33) 優先権主張国・地域又は機関	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	110000855 特許業務法人浅村特許事務所
(72) 発明者	チエン、シュエレイ リリー アメリカ合衆国、カリフォルニア、サンラモン、ボリンジャー キャニオン ロード 6001

審査官 宮地 慧

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アミジン酸化防止剤を含む潤滑油組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

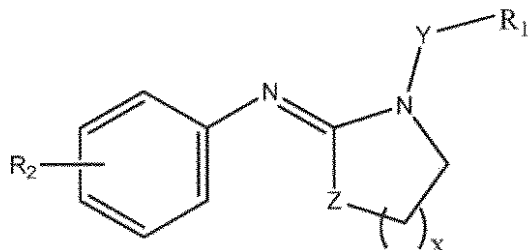
潤滑油組成物であって、

(d) 主要量の潤滑油と、

(e) ジアリアルアミン酸化防止剤と、

(f) 式 (I) のアミジン化合物とを含み、

【化 1】



式 (I)

式中、 R_1 は水素、1 ~ 30 個の炭素原子を含有するアルキル基または芳香族基であり、 x は 1 ~ 5 であり、 Y は任意の連結アルキル基であり、 Z は炭素または窒素であり、 R_2 は水素、または 1 ~ 30 個の炭素原子を含有するアルキル基である、潤滑油組成物。

【請求項 2】

前記ジアリールアミン酸化防止剤が、ジフェニルアミン、フェニル - α - ナフチルアミン、およびアルキル化ジアリールアミンを含む群から選択される、請求項 1 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 3】

前記ジアリールアミン酸化防止剤がジフェニルアミンである、請求項 2 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 4】

前記潤滑油組成物中の前記ジアリールアミン酸化防止剤の濃度が少なくとも約 0 . 0 1 重量 % である、請求項 1 に記載の潤滑油組成物。

10

【請求項 5】

前記潤滑油組成物中の前記ジアリールアミン酸化防止剤の濃度が 0 . 0 1 ~ 1 0 重量 % である、請求項 1 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 6】

前記潤滑油組成物中の前記ジアリールアミン酸化防止剤の濃度が 0 . 2 ~ 1 0 重量 % である、請求項 1 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 7】

前記潤滑油組成物中の前記ジアリールアミン酸化防止剤の濃度が 0 . 1 ~ 5 重量 % である、請求項 1 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 8】

20

前記潤滑油組成物中の前記アミジン化合物の濃度が 0 . 5 を超え 5 重量 % までである、請求項 1 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 9】

前記潤滑油組成物中の前記アミジン化合物の濃度が 0 . 5 を超え 2 重量 % までである、請求項 1 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 10】

モリブデン含有酸化防止剤をさらに含む、請求項 1 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 11】

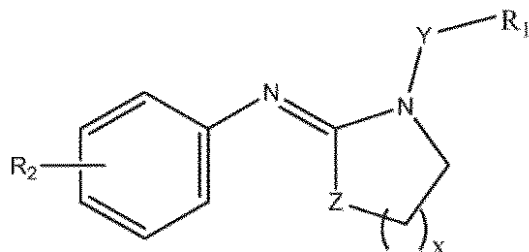
前記モリブデン含有酸化防止剤がモリブデンコハク酸イミドである、請求項 10 に記載の潤滑油組成物。

30

【請求項 12】

- (d) 主要量の潤滑油と、
- (e) ジアリールアミン酸化防止剤と、
- (f) 式 (I) のアミジン化合物とを含み、

【化 2】



40

式 (I)

式中、 R_1 は水素、1 ~ 30 個の炭素原子を含有するアルキル基または芳香族基であり、 x は 1 ~ 5 であり、 Y は任意の連結アルキル基であり、 Z は炭素または窒素であり、 R_2 は水素、または 1 ~ 30 個の炭素原子を含有するアルキル基である潤滑油組成物でエンジンを潤滑することを含むエンジンの潤滑方法。

【請求項 13】

50

前記潤滑油組成物中の前記ジアリールアミン酸化防止剤の濃度が0.01～10重量%である、請求項12に記載の方法。

【請求項14】

前記潤滑油組成物中の前記アミジン化合物の濃度が0.5を超え5重量%までである、請求項12に記載の方法。

【請求項15】

前記潤滑油組成物がモリブデン含有酸化防止剤をさらに含む、請求項12に記載の方法。

【請求項16】

前記モリブデン含有酸化防止剤がモリブデンコハク酸イミドである、請求項15に記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般に、アミジン酸化防止剤およびアミジン酸化防止剤を含む組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

潤滑油は、通常は酸化によって劣化し、潤滑する機械に損傷を与える可能性のある分解生成物を形成する傾向にある。酸化は、酸素、NO_xおよび熱への炭化水素の曝露によって引き起こされ、その反応は、銅、鉄などの遷移金属の存在によって早まる可能性がある。特に稼働中の内燃機関は、熱およびエンジン金属部品が有効な酸化触媒として作用する場合、酸化工程に触媒作用を及ぼす優れた化学反応器となる。したがって、酸化防止剤は、潤滑剤を酸化的分解から保護する上で非常に重要な役割を果たす。

20

【0003】

酸化防止剤は、一次酸化防止剤および二次酸化防止剤に分類することができる。芳香族アミンは一次酸化防止剤とみなされる。一次酸化防止剤は、アルコキシおよびアルキルペルオキシラジカルを終結させるために水素原子を供与し、ラジカル連鎖機構を中断することによって、ラジカル捕捉剤として作用する。二次酸化防止剤は通常、過氧化物分解剤である。二次酸化防止剤は、ラジカル連鎖中のアルキルヒドロペルオキシドを非ラジカルまたは反応性の低いアルコールに還元することによって機能する。一方、過氧化物は弱酸でもある。強塩基は、プロトンを除去することによって過氧化物酸を中和し、かつ過氧化物を分解することができるはずである。一般に、過氧化物分解剤は、硫化オレフィン、ジチオカルバミン酸金属塩、ジチオリン酸金属塩、亜リン酸塩またはチオエステルなどであってもよい。

30

【0004】

硫黄、リンおよび灰分の含有量は、公害、大気および汚染制御装置に悪影響を及ぼすことが知られている。環境保護に対する意識の高まりと政府の規制の厳格化に伴い、環境に何ら影響を与えることなく抗酸化性能が向上した新規の酸化防止剤が強く求められている。したがって、低硫黄、低リン、無灰分(SAPS)の過氧化物分解剤が非常に望ましい。

40

【0005】

以下の特許技術は、提案された発明の要素を教示しているが、エンジンを潤滑するための酸化防止剤としてアミジン化合物を使用することについてはいずれも言及していない。

【0006】

米国特許第4,693,837号明細書は、有機材料の酸化防止のための酸化防止材料として、トルエンジアミンのtert-ブチル誘導体、および特に5-tert-ブチル-2,4-トルエンジアミンの使用について教示している。

【0007】

米国特許第6,133,480号明細書は、アニリンと1-ナフチルアミンとを100

50

～ 400 で液相中で反応させることによってN - フェニル - 1 - ナフチルアミンを合成する方法を教示しており、ホウ素およびフッ素を含有する触媒混合物の存在下で通常の周囲圧力が達成される。

【0008】

米国特許第4,269,720号明細書は、アルキルアニリン化合物、ジフェニルアミンおよび/またはN - (2 - アミノ - 3 - エチル - α - メチルベンジリデン) - 2,6 - ジエチルアニリン、またはそれらの混合物を添加することによって、酸化的分解に対して潤滑油などの有機材料を安定化することができることを教示している。

【0009】

米国特許第4,866,209号明細書は、新規のポリ(ヒドロカルビルチオ)アニリンが2,4,6 - 三置換アニリンであり、オルト位およびパラ位の少なくとも2つの置換基がヒドロカルビルチオ置換基であり、他の任意のp置換基がヒドロカルビル基またはヒドロカルビルオキシ基であり、他の任意のAr置換基がクロロ基、フルオロ基、ヒドロカルビル基、ヒドロカルビルオキシ基および/またはヒドロカルビルチオ基であり、任意のN置換基がヒドロカルビル基であることを教示している。

10

【0010】

米国特許出願公開第2011/0230680号明細書は、パラジウム触媒の存在下でフェニル化合物をアニリン誘導体と反応させるか、またはパラジウム触媒の存在下でフェニル化合物をアニリン誘導体と反応させることを含む、N,N' - ジアリール - o - フェニレンジアミン酸化防止剤を製造する方法を教示している。

20

【0011】

米国特許出願公開第2009/0287022号明細書は、N,N' - ジフェニル - ベンゼン - 1,4 - ジアミンである触媒酸化防止剤を製造する方法を教示しており、この方法は、パラジウム触媒の存在下で1,4 - 二置換アレーンをアニリン誘導体と反応させるか、またはパラジウム触媒の存在下で1,4 - ジフェニレンジアミンを置換アレーン誘導体と反応させることを含む。

【0012】

米国特許出願公開第2010/0217043号明細書は、置換フェニル化合物をパラジウム触媒の存在下でアニリン誘導体と反応させることによって、N,N' - ジアリール - o - フェニレンジアミン触媒酸化防止剤を製造する方法を教示している。

30

【0013】

米国特許第4,814,504号明細書は、アニリンをアルミナ触媒と接触させることによって製造されるジフェニルアミンを教示している。

【0014】

米国特許第4,804,783号明細書、米国特許第4,871,875号明細書および米国特許第4,952,731号明細書は、水素移動触媒および触媒量のシクロヘキサノンの存在下で過剰の特定のフェノール化合物と反応させることによって、特定のアニリン化合物または特定のフェニレンジアミン化合物からジフェニルアミンまたはN,N' - ジフェニル - フェニレンジアミン化合物を製造する方法を教示している。

【0015】

40

米国特許第2,718,501号明細書は、潤滑油中の酸化防止に使用するための、硫化ワックスまたはジオクタデシルジスルフィドなどの硫黄含有化合物と、フェニルアルファ - ナフチルアミンなどの少なくとも2つの芳香環を有する芳香族アミン化合物との相乗的混合物を教示している。

【0016】

米国特許第2,958,663号明細書は、硫化オレイン酸、C18 - C22アルケニルコハク酸、20 ~ 60%の塩素を含む塩素化パラフィンワックス、ジフェニルアミンおよびN,N' - サリチラル - 1,2 - プロピレンジアミンをそれぞれ0.01 ~ 5%含む極圧潤滑剤組成物を教示している。

【0017】

50

米国特許第3,345,292号明細書は、機能液として使用するための安定化したアルキル置換ジアリールスルフィドを教示しており、この場合、安定剤はジアリールアミンまたはアルキル化フェノールであってもよい。

【0018】

米国特許第4,032,462号明細書は、油性アンチモン化合物と、立体障害型のフェノールおよびチオフェノール、および芳香族アミン、およびこれらの酸化防止剤の混合物から選択される油性酸化防止剤とを有する、抗酸化性が改善された潤滑剤を教示している。

【0019】

米国特許第4,089,792号明細書は、第1級アミンと、芳香族またはアルキルの硫化物および多硫化物、硫化オレフィン、硫化カルボン酸エステルおよび硫化エステルオレフィンから選択される酸化防止剤との酸化防止剤混合物を有する潤滑剤を教示している。

10

【0020】

米国特許第4,102,796号明細書は、芳香族およびアルキルの硫化物および多硫化物、硫化オレフィン、硫化カルボン酸エステルおよび硫化エステルオレフィンおよび第2級脂肪族アミンの酸化防止剤混合物を有する潤滑剤を教示している。

【0021】

米国特許第6,306,802号明細書は、油性モリブデン化合物と芳香族アミンとの組合せを含有する酸化防止剤混合物を教示している。

20

【0022】

R. M. Hollingworthによる、「Chemistry, Biological Activity, and Uses of Formamidine Pesticides」(ホルムアミジン農薬の化学的性質、生物学的活性および使用)、Environmental Health Perspectives、第14巻、第57~69頁、1976年は、農薬中のホルムアミジンの構造、特性、使用および化学的性質を教示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0023】

30

【特許文献1】米国特許第4,693,837号明細書

【特許文献2】米国特許第6,133,480号明細書

【特許文献3】米国特許第4,269,720号明細書

【特許文献4】米国特許第4,866,209号明細書

【特許文献5】米国特許出願公開第2011/0230680号明細書

【特許文献6】米国特許出願公開第2009/0287022号明細書

【特許文献7】米国特許出願公開第2010/0217043号明細書

【特許文献8】米国特許第4,814,504号明細書

【特許文献9】米国特許第4,804,783号明細書

【特許文献10】米国特許第4,871,875号明細書

40

【特許文献11】米国特許第4,952,731号明細書

【特許文献12】米国特許第2,718,501号明細書

【特許文献13】米国特許第2,958,663号明細書

【特許文献14】米国特許第3,345,292号明細書

【特許文献15】米国特許第4,032,462号明細書

【特許文献16】米国特許第4,089,792号明細書

【特許文献17】米国特許第4,102,796号明細書

【特許文献18】米国特許第6,306,802号明細書

【非特許文献】

【0024】

50

【非特許文献1】R. M. Hollingworth等著、「Chemistry, Biological Activity, and Uses of Formamidin Pesticides」、Environmental Health Perspectives、第14巻、第57～69頁、1976年

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0025】

したがって、本明細書では、アミジン酸化防止剤化合物およびアミジン酸化防止剤化合物を含む組成物について説明する。これらの化合物および組成物は、業界標準の酸化防止剤と比較すると、エンジンオイルにおいて高性能を示す。

10

【課題を解決するための手段】

【0026】

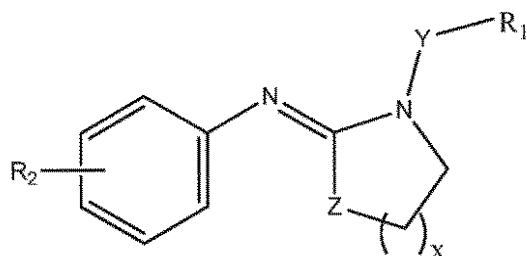
本発明の一実施形態によれば、

(a) 主要量の潤滑油と、

(b) ジアリールアミン酸化防止剤と、

(c) 式(I)のアミジン化合物とを含む潤滑油組成物を提供し、

【化1】



20

式(I)

式中、 R_1 は水素、1～30個の炭素原子を含有するアルキル基または芳香族基であり、 x は1～5であり、 Y は任意の連結アルキル基であり、 Z は炭素または窒素であり、 R_2 は水素、または1～30個の炭素原子を含有するアルキル基である。

30

【0027】

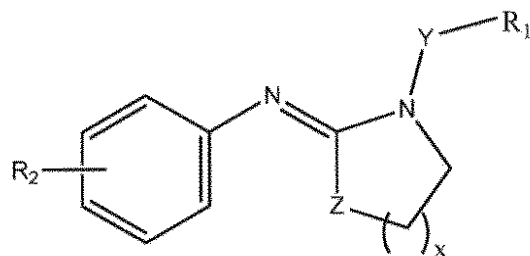
本発明の別の実施形態では、潤滑油組成物でエンジンを潤滑することを含むエンジンの潤滑方法を提供し、この潤滑油組成物は、

(a) 主要量の潤滑油と、

(b) ジアリールアミン酸化防止剤と、

(c) 式(I)のアミジン化合物とを含み、

【化2】



40

式(I)

式中、 R_1 は水素、1～30個の炭素原子を含有するアルキル基または芳香族基であり、 x は1～5であり、 Y は任意の連結アルキル基であり、 Z は炭素または窒素であり、 R

50

₂ は水素、または 1 ~ 30 個の炭素原子を含有するアルキル基である。

【0028】

また、上記の化合物を含む潤滑油組成物および添加剤濃縮物、および、前記潤滑油組成物を使用して内燃機関を動作させる方法も提供される。

【0029】

定義：

以下の用語は本明細書を通じて使用され、特に指定しない限り、以下の意味を有する。

【0030】

用語「主要量」の基油とは、基油の量が潤滑油組成物の少なくとも 40 重量%である場合を指す。いくつかの実施形態では、「主要量」の基油とは、基油の量が潤滑油組成物の 50 重量%を超え、60 重量%を超え、70 重量%を超え、80 重量%を超え、または 90 重量%を超えることを指す。

10

【0031】

以下の説明では、本明細書に開示される全ての数字は、「約」または「近似の」という語が関連して使用されるかどうかにかかわらず、近似値である。その値は、1%、2%、5%、または場合によっては 10% ~ 20% 変化する場合がある。

【発明を実施するための形態】

【0032】

一実施形態では、本発明は、潤滑油組成物において酸化防止特性を発揮するアミジン化合物を提供する。別の実施形態では、アミジン化合物は、潤滑油組成物において他の酸化防止剤と組み合わせて使用される場合に、相乗的な酸化防止特性を発揮する。

20

【0033】

酸化防止剤の相乗効果は、2つ以上の酸化防止剤を組み合わせた使用の効果または反応が、任意の個々の酸化防止剤の場合よりも大きいことを説明している。相乗的な酸化防止剤系は、単一の酸化防止剤を使用することが満足のいく結果をもたらすには不十分であるか、または経済的もしくは環境的理由により処理レベルを制限しなくてはならないという問題に対して実用的な解決策を提供する。

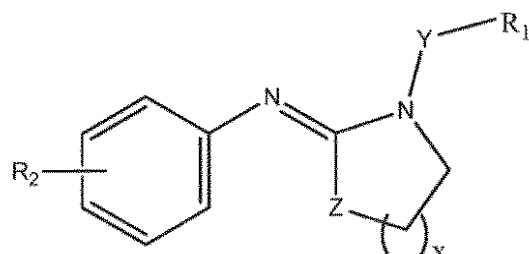
【0034】

アミジン化合物

一実施形態では、本発明は式 I のアミジン化合物を含む潤滑油組成物を提供し、式中、 R_1 は水素、1 ~ 30 個の炭素原子を含有するアルキル基または芳香族基であり、 x は 1 ~ 5 であり、 Y は任意の連結アルキル基であり、 Z は C または N であり、 R_2 は水素、または 1 ~ 30 個の炭素原子を含有するアルキル基である。

30

【化 3】



40

式 I

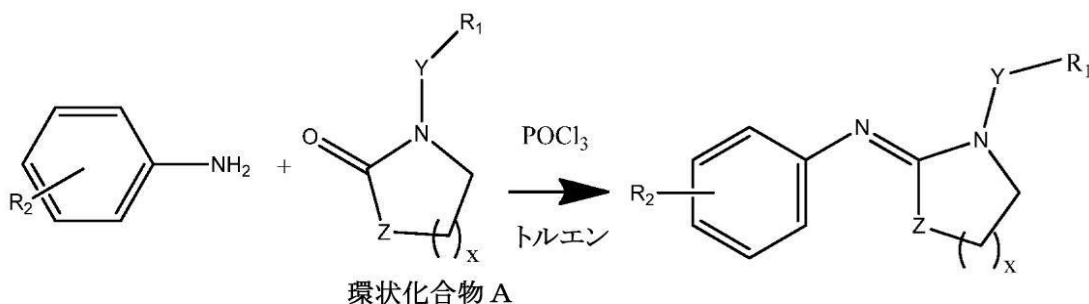
【0035】

アミジン化合物は、反応 1 に示されるように、オキシ塩化リンおよびトルエンの存在下で、カルボキシル基に隣接する少なくとも 1 つの窒素を含む環状化合物とアニリンまたはアルキル化アニリンとの間の求核付加に続く脱離反応によって生成することができ、式中、 R_1 は水素、1 ~ 30 個の炭素原子を含有するアルキル基または芳香族基であり、 x は 1 ~ 5 であり、 Y は任意の連結アルキル基であり、 Z は C または N であり、 R_2 は水素、

50

または 1 ~ 30 個の炭素原子を含有するアルキル基である。

【化 4】



反応 I

【0036】

本発明に用いられるアミジン化合物の製造方法は、以下の工程を含む。トルエン中の環状化合物 A（カルボキシル基に隣接する少なくとも 1 つの窒素を含む）の溶液に、オキシ塩化リン（V）を 0 で滴下した。反応物を 0 で 2 時間撹拌した。アニリンまたはアルキル化アニリンを溶液に一度に加えた。反応混合物を撹拌しながら 4 時間還流させた。有機層を除去し、かつ残渣を水に溶解した。NaOH を加えて溶液 pH を 10 に調整した。抽出のために酢酸エチルを添加した。有機層を集め、乾燥させ、除去した。任意の精製工程、例えばフラッシュカラムクロマトグラフィを用いて粗生成物を精製した。

【0037】

いくつかの実施形態において、アルキル化アニリンには、メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、ブチルアニリン、ペンチルアニリン、ヘキシルアニリン、ヘプチルアニリン、オクチルアニリン、ノニルアニリン、デシルアニリン、ウンデシルアニリン、ドデシルアニリン、トリデシルアニリン、テトラデシルアニリン、ペンタデシルアニリン、ヘキサデシルアニリン、ヘプタデシルアニリン、オクタデシルアニリン、ノナデシルアニリン、エイコシルアニリン、ナフチルアニリン、ナフタレンアミン、アントラセンアミン、ナフタセンアミン、ペンタセンアミン、ヘキサセンアミン、ヘプタセンアミンが含まれるが、これらに限定されない。一実施形態では、アルキル化アニリンは 4 - ブチルアニリンである。別の実施形態では、アニリンが使用される。

【0038】

いくつかの実施形態において、環状化合物 A には、ラクタム、ピペリドン、ピロリジノン、ピリミジノン、イミダゾリジノンが含まれるが、これらに限定されない。一実施形態では、環状化合物 A は ϵ - カプロラクタムである。一実施形態では、環状アミドはバレロラクタムである。一実施形態では、環状アミドは N - メチルカプロラクタムである。一実施形態では、環状化合物 A は、N - メチル - 2 - ピペリドンである。一実施形態では、環状化合物 A は、1 - メチル - 2 - ピロリジノンである。一実施形態では、環状化合物 A は、1 - ベンジル - 2 - ピロリジノンである。一実施形態では、環状化合物 A は、1, 3 - ジメチル - 3, 4, 5, 6 - テトラヒドロ - 2 (1H) - ピリミジノンである。別の実施形態では、環状化合物 A は、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノンである。

【0039】

特定の実施形態では、本明細書に開示される潤滑油組成物中のアミジン化合物の量は、潤滑油組成物の全重量に基づいて、少なくとも約 0.01 重量%、少なくとも約 0.1 重量%、少なくとも約 0.2 重量%、少なくとも約 0.4 重量%、少なくとも約 0.5 重量%、少なくとも約 1.0 重量%、少なくとも約 1.5 重量%、少なくとも約 2 重量%、または少なくとも約 5 重量%である。一実施形態では、潤滑油組成物中のアミジン化合物の量は、0.01 ~ 10 重量%である。一実施形態では、潤滑油組成物中のアミジン化合物の量は、0.1 ~ 10 重量%である。一実施形態では、潤滑油組成物中のアミジン化合物の量は 0.1 ~ 5 重量%である。一実施形態では、潤滑油組成物中のアミジン化合物の量は、0.5 重量%を超え 5 重量%までである。一実施形態では、潤滑油組成物中のアミジ

10

20

30

40

50

ン化合物の量は 0.1 ~ 2 重量% である。一実施形態では、潤滑油組成物中のアミン化合物の量は 0.5 を超え 2 重量% までである。

【0040】

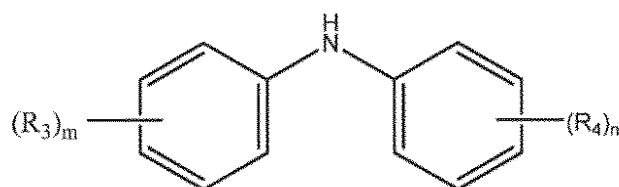
ジアリールアミン化合物

一実施形態では、本明細書に開示の潤滑油組成物は一般に、少なくとも 1 種のジアリールアミン化合物を含む。基油が使用中に悪化する傾向を低減することができる任意のジアリールアミン化合物を使用することができる。好適なジアリールアミン化合物のいくつかの非限定的な例としては、ジフェニルアミン、フェニル - α - ナフチルアミン、例えばアルキル化ジフェニルアミンおよびアルキル化フェニル - α - ナフチルアミンなどのアルキル化ジアリールアミンが挙げられる。いくつかの実施形態では、ジアリールアミン化合物は、アルキル化ジフェニルアミンである。いくつかの実施形態では、ジアリールアミン化合物はジフェニルアミンである。ジアリールアミン化合物は、単独で、または他のジアリールアミン化合物を含む他の潤滑油添加剤と組み合わせて使用することができる。

【0041】

一実施形態では、アルキル化ジフェニルアミン化合物は、式 I I によって表すことができ、

【化 5】



式 I I

式中、R₃ および R₄ は、それぞれ独立して、水素または約 7 ~ 約 20 個、または約 7 ~ 約 10 個の炭素原子を有するアリールアルキル基であり、あるいは、約 1 ~ 約 24 個の炭素原子を有する直鎖アルキル基または分枝アルキル基であり、m および n はそれぞれ独立して 0、1、2 または 3 であり、ただし、少なくとも 1 つの芳香環がアリールアルキル基または直鎖アルキル基または分枝アルキル基を含む。いくつかの実施形態では、R₃ および R₄ は、それぞれ独立して、約 4 ~ 約 20 個、約 4 ~ 約 16 個、約 4 ~ 約 12 個の炭素原子、または約 4 ~ 約 8 個の炭素原子を含有するアルキル基である。

【0042】

いくつかの実施形態では、アルキル化ジフェニルアミンには、ビス - ノニル化ジフェニルアミン、ビス - オクチル化ジフェニルアミンおよびオクチル化 / ブチル化ジフェニルアミンが含まれるが、これらに限定されない。他の実施形態では、アルキル化ジフェニルアミンは式 (I I) の第 1 の化合物を含み、式中、R₃ および R₄ は、それぞれ独立してオクチルであり、m および n はそれぞれ 1 である。さらなる実施形態では、アルキル化ジフェニルアミンは式 I I の第 2 の化合物を含み、式中、R₃ および R₄ は、それぞれ独立してブチルであり、m および n はそれぞれ 1 である。さらなる実施形態では、アルキル化ジフェニルアミンは式 I I の第 3 の化合物を含み、式中、R₃ はオクチルであり、R₄ はブチルであり、m および n はそれぞれ 1 である。さらなる実施形態では、アルキル化ジフェニルアミンは式 I I の第 4 の化合物を含み、式中、R₃ はオクチルであり、m は 2 であり、n は 0 である。さらなる実施形態では、アルキル化ジフェニルアミンは式 I I の第 5 の化合物を含み、式中、R₃ はブチルであり、m は 2 であり、n は 0 である。特定の実施形態では、アルキル化ジフェニルアミンは、第 1 の化合物、第 2 の化合物、第 3 の化合物、第 4 の化合物、第 5 の化合物またはそれらの組合せを含む。

【0043】

特定の実施形態では、本明細書に開示される潤滑油組成物中のアルキル化ジフェニルアミンなどのジアリールアミン化合物の量は、潤滑油組成物の全重量に基づいて、少なくと

も約 0.01 重量%、少なくとも約 0.05 重量%、少なくとも約 0.1 重量%、少なくとも約 0.2 重量%、少なくとも約 0.5 重量%、少なくとも約 0.8 重量%、少なくとも約 1.0 重量%、少なくとも約 1.5 重量%、少なくとも約 2 重量%、または少なくとも約 5 重量%である。一実施形態では、潤滑油組成物中のジアリールアミン化合物の量は、0.01 ~ 10 重量%である。一実施形態では、潤滑油組成物中のジアリールアミン化合物の量は、0.1 ~ 10 重量%である。一実施形態では、潤滑油組成物中のジアリールアミン化合物の量は 0.2 ~ 10 重量%である。一実施形態では、潤滑油組成物中のジアリールアミン化合物の量は 0.1 ~ 5 重量%である。一実施形態では、潤滑油組成物中のジアリールアミン化合物の量は 0.1 ~ 2 重量%である。一実施形態では、潤滑油組成物中のジアリールアミン化合物の量は 0.1 ~ 1 重量%である。

10

【0044】

モリブデン化合物

本発明に用いられるモリブデン含有化合物は、硫化されていてもよいし、未硫化であってもよい。これは、一般に、塩基性窒素化合物のオキシモリブデン錯体として特徴付けられる。このようなモリブデン/硫黄錯体は当該技術分野において公知であり、例えば、Kingらに付与された米国特許第 4,263,152 号に記載されており、その開示は参照により本明細書に組み込まれる。

【0045】

本発明に用いられるモリブデン組成物の構造は正確には知られていないが、原子価が酸素または硫黄の原子で満たされているモリブデンが、これらの組成物の製造に用いられる塩基性窒素含有化合物の 1 個以上の窒素原子によって錯体化されるか、またはこの塩基性窒素含有化合物の 1 個以上の窒素原子の塩である化合物であると考えられている。

20

【0046】

本発明に用いられるオキシモリブデンおよびオキシモリブデン/硫黄錯体を製造するために使用されるモリブデン化合物は、酸性モリブデン化合物である。酸性とは、ASTM 試験 D-664 または D-2896 滴定手順によって測定されるように、モリブデン化合物が塩基性窒素化合物と反応することを意味する。一般的には、これらのモリブデン化合物は六価であり、以下の組成物、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モリブデン酸アルカリ金属塩、および水素塩、例えばモリブデン酸水素ナトリウム、 MoOCl_4 、 MoO_2Br_2 、 $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_6$ 、三酸化モリブデンまたは類似の酸性モリブデン化合物などの他のモリブデン塩によって表される。好ましい酸性モリブデン化合物は、モリブデン酸、モリブデン酸アンモニウム、およびモリブデン酸アルカリ金属塩である。モリブデン酸およびモリブデン酸アンモニウムが特に好ましい。

30

【0047】

オキシモリブデン錯体を製造するために使用される塩基性窒素化合物は、少なくとも 1 つの塩基性窒素を有し、好ましくは油溶性である。このような組成物の一般的な例としては、コハク酸イミド、カルボン酸アミド、ヒドロカルビルモノアミン、ヒドロカーボンポリアミン、マンニヒ塩基、ホスホラミド、チオホスホラミド、ホスホンアミド、分散剤粘度指数向上剤、およびそれらの混合物が挙げられる。窒素含有組成物のいずれも、組成物が塩基性窒素を含有し続ける限り、当該技術分野で公知の手順を用いて、例えばホウ素で後処理することができる。これらの後処理は、コハク酸イミドおよびマンニヒ塩基組成物に特に適用可能である。

40

【0048】

本明細書に記載のモリブデン錯体を製造するために使用することができるモノコハク酸イミドおよびポリコハク酸イミドは、多数の参考文献に開示されており、当該技術分野において周知である。コハク酸イミドの特定の基本的な型および当該技術の用語「コハク酸イミド」に包含される関連物質は、米国特許第 3,219,666 号明細書、米国特許第 3,172,892 号明細書および米国特許第 3,272,746 号明細書において教示されており、これらの開示は参照により本明細書に組み込まれる。「コハク酸イミド」と

50

いう用語は、形成される可能性があるアミド、イミド、およびアミジン種の多くを含むことが当該技術分野で理解されている。しかし、主な生成物はコハク酸イミドであり、この用語は、アルケニル置換コハク酸またはその無水物と窒素含有化合物との反応の生成物を意味するものとして一般的に受け入れられている。好ましいコハク酸イミドは、商業的に入手可能であるため、ヒドロカルビルコハク酸無水物から製造されるコハク酸イミドであり、この場合、ヒドロカルビル基は、約24～約350個の炭素原子とエチレンアミンとを含み、前記エチレンアミンは、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ミン、およびテトラエチレンペンタミンによって特徴付けられる。特に好ましいのは、炭素原子数70～128個のポリイソブテニル無水コハク酸と、テトラエチレンペンタミンもしくはトリエチレンテトラ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。

10

【0049】

また、「コハク酸イミド」という用語には、ヒドロカルビルコハク酸またはその無水物のコオリゴマー、および2つ以上の第2級アミノ基に加えて少なくとも1つの第3級アミノ窒素を含むポリ第2級アミンが含まれる。通常、この組成物は1500～50000の平均分子量を有する。一般的な化合物は、ポリイソブテニル無水コハク酸とエチレンジピペラジンとを反応させることによって製造される化合物である。

【0050】

カルボン酸アミド組成物もまた、本発明に用いられるオキシモリブデン錯体を製造するのに適した出発原料である。典型的なこのような化合物は、米国特許第3,405,064号明細書に開示されており、その開示は参照により本明細書に組み込まれる。これらの組成物は、通常、主脂肪族鎖中に少なくとも12個～約350個の脂肪族炭素原子を有し、必要に応じて十分なペンダント脂肪族基を有するカルボン酸またはその無水物またはエステルを反応させ、分子をアミンまたはエチレンアミンなどのヒドロカルビルポリアミンと油溶性化し、モノカルボン酸アミドまたはポリカルボン酸アミドを得ることにより製造される。好ましいのは、(1)式 $R'COOH$ のカルボン酸(式中、 R' は C_{12-20} アルキルであるかまたはポリイソブテニル基が約72～128個の炭素原子を含有するポリイソブテニルカルボン酸とこの酸との混合物である)、および、(2)エチレンアミン、特にトリエチレンテトラミンまたはテトラエチレンペンタミンまたはそれらの混合物から調製されるアミドである。

20

30

【0051】

本発明において有用な別の種類の化合物は、ヒドロカルビルモノアミンおよびヒドロカルビルポリアミンであり、好ましくは、米国特許第3,574,576号明細書に開示された種類の化合物であり、その開示は参照により本明細書に組み込まれる。ヒドロカルビル基は、好ましくはアルキルであり、または1つまたは2つの不飽和部位を有するオレフィンであり、通常、約9～350個、好ましくは約20～200個の炭素原子を含有する。特に好ましいヒドロカルビルポリアミンは、ポリイソブテニルクロリドと、エチレンアミン、例えばエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、2-アミノエチルピペラジン、1,3-プロピレンジアミン、1,2-プロピレンジアミンなどのポリアルキレンポリアミンとを反応させることによって誘導されるものである。

40

【0052】

塩基性窒素を供給するために有用な別の種類の化合物は、マンニヒ塩基化合物である。これらの化合物は、フェノールまたは C_{9-200} アルキルフェノール、アルデヒド、例えばホルムアルデヒドまたは例えばパラホルムアルデヒドなどのホルムアルデヒド前駆体、およびアミン化合物から製造される。アミンは、モノアミンまたはポリアミンであってもよく、一般的な組成物は、例えばメチルアミンなどのアルキルアミンまたはエチレンアミン、例えばジエチレントリアミンまたはテトラエチレンペンタミンなどから製造される。フェノール材料は硫化されていてもよく、好ましくはドデシルフェノールまたは C_{80-100} アルキルフェノールである。本発明で 사용할 ことができる一般的なマンニヒ塩基は、米国特許第4,157,309号明細書、米国特許第3,649,229号明

50

細書、米国特許第3,368,972号明細書および米国特許第3,539,663号明細書に記載されており、その開示は参照により本明細書に組み込まれる。最後に参照する特許は、少なくとも50個の炭素原子、好ましくは50~200個の炭素原子を有するアルキルフェノールと、ホルムアルデヒドおよびアルキレンポリアミン $\text{HN}(\text{ANH})_n\text{H}$ とを反応させることによって製造されるマンニッヒ塩基を開示しており、式中、Aは約2~6個の炭素原子を有する飽和二価アルキル炭化水素であり、nは約1~10であり、この場合、前記アルキレンポリアミンの縮合生成物を、尿素またはチオ尿素とさらに反応させることができる。これらのマンニッヒ塩基の潤滑油添加剤を製造するための出発原料としての有用性は、多くの場合、従来技術を用いてマンニッヒ塩基を処理してホウ素を組成物に導入することによって有意に改善することができる。

10

【0053】

本発明に用いられるオキシモリブデン錯体を製造するために有用な別のクラスの組成物は、ホスホラミドおよびホスホンアミドであり、例えば米国特許第3,909,430号明細書および米国特許第3,968,157号明細書に記載されるものであり、その開示は参照により本明細書に組み込まれる。これらの組成物は、少なくとも1つのP-N結合を有するリン化合物を形成することによって製造することができる。これらは、例えば、モノアミンの存在下でオキシ塩化リンをヒドロカルビルジオールと反応させることによって、またはオキシ塩化リンを二官能性第2級アミンおよび単官能性アミンと反応させることによって製造することができる。チオホスホラミドは、例えばポリエチレン、ポリイソブチレン、ポリプロピレン、エチレン、1-ヘキセン、1,3-ヘキサジエン、イソブチレン、4-メチル-1-ペンテンなどの約2~450個またはそれ以上の炭素原子を含有する不飽和炭化水素化合物と、五硫化リンおよび上記で定義した窒素含有化合物、特にアルキルアミン、アルキルジアミン、アルキルポリアミン、またはアルキレンアミン、例えばエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミンなどと反応させることによって製造することができる。

20

【0054】

本発明に用いられるモリブデン錯体を製造するのに有用な別の種類の窒素含有組成物には、いわゆる分散剤粘度指数向上剤(VI向上剤)が含まれる。これらのVI向上剤は、炭化水素ポリマー、特に、脂環式または脂肪族のオレフィンまたはジオレフィンなどの1種以上のコモノマーから誘導された追加の単位を任意に含有する、エチレンおよび/またはプロピレンから誘導されたポリマーを官能化することによって一般的に製造される。官能化は、通常はポリマー上に少なくとも1個の酸素原子を有する1つ以上の反応性部位を導入する様々な方法によって実施することができる。次いで、ポリマーを窒素含有源と接触させて、ポリマー主鎖上に窒素含有官能基を導入する。一般的に使用される窒素源には、任意の塩基性窒素化合物、特に本明細書に記載の窒素含有化合物および組成物が含まれる。好ましい窒素源は、アルキレンアミン、例えばエチレンアミン、アルキルアミンおよびマンニッヒ塩基である。

30

【0055】

本発明での使用に好ましい塩基性窒素化合物は、コハク酸イミド、カルボン酸アミドおよびマンニッヒ塩基である。平均分子量が1000または1300または2300であるコハク酸イミドおよびそれらの混合物がより好ましい。このようなコハク酸イミドは、当該技術分野で知られているように、ホウ素または炭酸エチレンで後処理することができる。

40

【0056】

また、本発明のオキシモリブデン錯体を硫化することができる。本発明に用いられるオキシモリブデン/硫黄錯体を製造するための代表的な硫黄源は、硫黄、硫化水素、一塩化硫黄、二塩化硫黄、五硫化リン、 $\text{R}''_2\text{-S}_x$ (式中、 R'' はヒドロカルビル、好ましくは C_{1-40} アルキルであり、xは少なくとも2である)、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_y$ (式中、yは少なくとも1である)などの無機硫化物および多硫化物、チオアセトアミド、チオ尿素、および式 $\text{R}''\text{SH}$ (式中、 R'' は上記で定義した通りである)のメルカプタンである。

50

また、硫化剤としては、硫化ワックスおよび多硫化ワックス、硫化オレフィン、硫化カルボン酸およびエステルおよび硫化エステルオレフィン、および硫化アルキルフェノールおよびその金属塩などの従来の硫黄含有酸化防止剤が有用である。

【0057】

硫化アルキルフェノールおよびその金属塩としては、硫化ドデシルフェノールおよびそのカルシウム塩などの組成物が挙げられる。アルキル基は通常、約9～300個の炭素原子を含有する。金属塩は、好ましくは第Ⅰ族塩または第Ⅱ族塩、特にナトリウム、カルシウム、マグネシウムまたはバリウムであってもよい。

【0058】

好ましい硫黄源は、硫黄、硫化水素、五硫化リン、 $R'_{z}S_z$ （式中、 R' はヒドロカルビルであり、好ましくは $C_1 - C_{10}$ アルキルであり、 z は少なくとも3である）、メルカプタン（ただし、 R' は $C_1 - C_{10}$ アルキルである）、無機硫化物および多硫化物、チオアセトアミド、およびチオ尿素である。最も好ましい硫黄源は、硫黄、硫化水素、五硫化リン、および無機硫化物および多硫化物である。

【0059】

本発明に用いられるモリブデン錯体の製造に用いられる極性促進剤は、酸性モリブデン化合物と塩基性窒素化合物との相互作用を促進するものである。幅広い種類のこのような促進剤は当業者に周知である。一般的な促進剤は、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、ブチルセロソルブ、プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、メチルカルビトール、エタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、ジメチルアセトアミド、メタノール、エチレングリコール、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホラミド、テトラヒドロフランおよび水である。好ましいのは、水およびエチレングリコールである。特に好ましいのは水である。

【0060】

通常、極性促進剤は反応混合物に別々に添加されるが、特に水の場合には、非無水出発原料の成分として、または例えば $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot H_2O$ などの酸性モリブデン化合物中の水和水として存在してもよい。水酸化アンモニウムとして水を加えることもできる。

【0061】

本発明に用いられるオキシモリブデン錯体を製造する方法は、酸性モリブデン前駆体および極性促進剤の溶液を、希釈剤の有無にかかわらず塩基性窒素含有化合物で調製することである。希釈剤は必要に応じて、容易に攪拌するのに適した粘度を得るために用いられる。一般的な希釈剤は、潤滑油、および炭素および水素のみを含有する液状化合物である。必要に応じて、水酸化アンモニウムを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を得ることもできる。この反応は、様々な温度で、一般的には混合物の融点でまたはこの融点未満から還流温度までで行われる。これは通常、大気圧で行われるが、必要に応じてより高い圧力またはより低い圧力を用いてもよい。この反応混合物は、上記に定義した硫黄源が酸性モリブデンおよび塩基性窒素化合物と反応するのに適した圧力および温度で、硫黄源で任意に処理することができる。場合によっては、硫黄源との反応が完了する前に、反応混合物から水を除去することが望ましいことがある。

【0062】

オキシモリブデン錯体を製造するための好適で改良された方法では、反応器を、約120以下、好ましくは約70～約90の温度で攪拌し加熱する。次いでモリブデン酸化物または他の適切なモリブデン源を反応器に充填し、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～約90に維持する。過剰な水を反応混合物から除去する。除去方法には、反応器の温度を約120以下、好ましくは約70から約90の間の温度で維持しながら減圧蒸留または窒素ストリップングを行なうことが含まれるが、これらに限定されない。ストリップング工程中の温度は、モリブデン含有組成物の低い色強度を維持するために、約120以下の温度で保持される。これは通常、

大気圧で行われるが、より高い圧力またはより低い圧力を用いてもよい。ストリッピング工程は、一般的には約 0.5 ~ 約 5 時間行われる。

【0063】

必要に応じて、上記に定義した硫黄源が酸性モリブデンおよび塩基性窒素化合物と反応するのに適した圧力および約 120 を超えない温度で、この反応混合物を硫黄源で処理することによって、この生成物を硫化することができる。硫化工程は、一般的には、約 0.5 ~ 約 5 時間、好ましくは約 0.5 ~ 約 2 時間行われる。場合によっては、硫黄源との反応が完了する前に、反応混合物から極性促進剤（水）を除去することが望ましいことがある。このような方法で製造されたオキシモリブデン錯体およびオキシモリブデン / 硫黄錯体は、（高温で製造された錯体と比較して）色がより明るい一方で、良好な燃料経済性、優れた酸化抑制および耐磨耗性能を維持する。この場合の色は、Perkin-Elmer 社製 Lambda 18 紫外可視ダブルビーム分光光度計などの紫外分光光度計を用いて、より視覚的にまたはより定量的に測定することができる。本明細書で用いられるように、この試験は、イソオクタン溶媒中で一定濃度でモリブデン組成物の可視スペクトルを記録した。スペクトルは、ナノメートル単位の波長に対してプロットした吸光強度を表す。スペクトルは、可視領域から近赤外領域の電磁放射線（350 ナノメートル ~ 900 ナノメートル）に及ぶ。この試験では、高度に着色した試料は、一定のモリブデン濃度において、次第に高くなる波長でより一層高い吸光度を示した。色測定のための試料の調製は、モリブデン含有組成物をイソオクタンで希釈して、モリブデン含有組成物 / イソオクタン混合物の 1 グラム当たり 0.00025 g モリブデンの一定のモリブデン濃度を達成することを含む。試料測定の前に、空気対空気の走査によって分光光度計を参照する。空気基準に対して 1 センチメートルの経路長の石英セルを用いて、350 ナノメートルから 900 ナノメートルの紫外可視スペクトルが得られる。スペクトルは、867 ナノメートルの吸光度をゼロに設定することによってオフセット補正される。次に、試料の吸光度を 350 ナノメートルの波長で測定する。

【0064】

これらの新規のオキシモリブデン / 硫黄錯体の特性は、2002 年 5 月 31 日に出願された米国特許出願第 10 / 159,446 号明細書、発明の名称「REDUCED COLOR MOLYBDENUM - CONTAINING COMPETITION AND A METHOD OF MAKING SAME」（減色モリブデン含有組成物およびその製造方法）に開示されており、その全体は参照により本明細書に組み込まれる。

【0065】

反応混合物において、モリブデン化合物対塩基性窒素化合物の比は重要ではないが、塩基性窒素に対するモリブデンの量が増加すると、生成物の濾過がより困難になる。モリブデン成分が恐らくオリゴマー化するので、組成物中で容易に維持することができる量のモリブデンを添加することが有利である。通常、反応混合物には、塩基性窒素原子当たり約 0.01 ~ 2.00 個の原子のモリブデンが充填される。好ましくは、塩基性窒素原子当たり約 0.3 ~ 1.0 個、最も好ましくは約 0.4 ~ 0.7 個の原子のモリブデンが反応混合物に添加される。

【0066】

任意に硫化された場合、硫化オキシモリブデン含有組成物は、一般的に、硫黄対モリブデン重量比が約（0.01 ~ 1.0）対 1、より好ましくは約（0.05 ~ 0.5）対 1 であり、窒素対モリブデン重量比が約（1 ~ 10）対 1、より好ましくは約（2 ~ 5）対 1 である塩基性窒素分散剤化合物の硫黄 / モリブデン錯体として特徴付けることができる。極端な低硫黄混入の場合、硫黄対モリブデンの重量比は、約（0.01 ~ 0.08）対 1 とすることができる。

【0067】

オキシモリブデン含有錯体は、潤滑油組成物の全重量に基づいて、約 0.02 ~ 10 重量 %、好ましくは約 0.1 ~ 2.0 重量 % を構成する。

【0068】

必要に応じて、当技術分野で公知の他の添加剤を潤滑油ベースストック（潤滑油基剤）に添加してもよい。このような添加剤には、分散剤、清浄剤、摩耗防止剤、極圧剤、酸化防止剤、防錆剤、腐食防止剤、流動点降下剤、粘度指数向上剤および他の摩擦調整剤などが含まれる。

【0069】

追加の潤滑油添加剤

任意には、潤滑油組成物は、潤滑油組成物の所望の特性を付与するかまたは改善することができる少なくとも1つの添加剤または改質剤（以下、「添加剤」と称する）をさらに含んでもよい。当業者に公知の任意の添加剤を、本明細書に開示の潤滑油組成物に使用することができる。いくつかの好適な添加剤は、Mortierらによる、「Chemistry and Technology of Lubricants」（潤滑剤の化学と技術）、第2版、ロンドン、Springer社、（1996年）、およびLeslie R. Rudnickによる、「Lubricant Additives: Chemistry and Applications」（潤滑剤添加剤：化学と応用）、ニューヨーク、Marcel Dekker社（2003年）に記載されており、これらのいずれも参照により本明細書に組み込まれる。いくつかの実施形態において、添加剤は、酸化防止剤、摩耗防止剤、清浄剤、防錆剤、解乳化剤、摩擦調整剤、多機能性添加剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、抑泡剤、金属不活性化剤、分散剤、腐食防止剤、潤滑性向上剤、熱安定性向上剤、抗曇り剤、氷結防止剤、染料、マーカー、静電気放散剤、殺生物剤およびそれらの組合せからなる群から選択することができる。一般に、潤滑油組成物中のそれぞれの添加剤の濃度は、使用される場合、潤滑油組成物の全重量に基づいて、約0.001重量%～約10重量%、約0.01重量%～約5重量%、または約0.1重量%～約2.5重量%の範囲であってもよい。さらに、潤滑油組成物中の添加剤の総量は、潤滑油組成物の全重量に基づいて、約0.001重量%～約20重量%、約0.01重量%～約10重量%、または約0.1重量%～約5重量%の範囲であってもよい。

【0070】

本明細書に開示される潤滑油組成物は、摩擦および過剰な摩耗を低減することができる摩耗防止剤を任意に含むことができる。当業者に公知の任意の摩耗防止剤を、潤滑油組成物に使用することができる。好適な摩耗防止剤の非限定的な例としては、ジチオリン酸亜鉛、ジチオリン酸の金属（例えばPb、Sb、Moなど）塩、ジチオカルバミン酸の金属（例えばZn、Pb、Sb、Moなど）塩、脂肪酸の金属（例えばZn、Pb、Sbなど）塩、ホウ素化合物、リン酸エステル、亜リン酸エステル、リン酸エステルまたはチオリン酸エステルのアミン塩、ジシクロペンタジエンとチオリン酸との反応生成物およびそれらの組合せが挙げられる。摩耗防止剤の量は、潤滑油組成物の全重量に基づいて、約0.01重量%～約5重量%、約0.05重量%～約3重量%、または約0.1重量%～約1重量%と変動してもよい。いくつかの好適な摩耗防止剤は、Leslie R. Rudnickによる「Lubricant Additives: Chemistry and Applications」（潤滑剤添加剤：化学と応用）、ニューヨーク、Marcel Dekker社、第8章、第223～258頁（2003年）に記載されており、これは参照により本明細書に組み込まれる。

【0071】

特定の実施形態において、摩耗防止剤は、ジアルキルジチオリン酸亜鉛化合物などのジヒドロカルビルジチオリン酸金属塩であるか、またはこのようなジヒドロカルビルジチオリン酸金属塩を含む。ジヒドロカルビルジチオリン酸金属塩の金属は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属、またはアルミニウム、鉛、スズ、モリブデン、マンガン、ニッケルまたは銅であってもよい。いくつかの実施形態では、金属は亜鉛である。他の実施形態では、ジヒドロカルビルジチオリン酸金属塩のアルキル基は、約3～約22個の炭素原子、約3～約18個の炭素原子、約3～約12個の炭素原子、または約3～約8個の炭素原子を有する。さらなる実施形態では、アルキル基は直鎖または分枝鎖である。

【0072】

本明細書に開示される潤滑油組成物中のジアルキルジチオリン酸亜鉛塩を含むジヒドロカルビルジチオリン酸金属塩の量は、そのリン含有量によって測定される。いくつかの実施形態では、本明細書に開示される潤滑油組成物のリン含有量は、潤滑油組成物の全重量に基づいて、約 0.01 重量% ~ 約 0.12 重量%、約 0.01 重量% ~ 約 0.10 重量%、または約 0.02 重量% ~ 約 0.08 重量% である。

【0073】

一実施形態では、本明細書の潤滑油組成物のリン含有量は、潤滑油組成物の全重量に基づいて約 0.01 ~ 0.08 重量% である。別の実施形態では、本明細書の潤滑油組成物のリン含有量は、潤滑油組成物の全重量に基づいて約 0.05 ~ 0.12 重量% である。

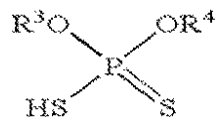
【0074】

ジヒドロカルビルジチオリン酸金属塩は、ジヒドロカルビルジチオリン酸 (DDPA) を最初に形成し、通常は 1 種以上のアルコールおよびフェノール化合物を P_2S_5 と反応させ、次いで形成された DDPA を金属の酸化物、水酸化物または炭酸塩などの金属の化合物で中和することによって、公知の技術に従って製造することができる。いくつかの実施形態において、DDPA は、第 1 級アルコールおよび第 2 級アルコールの混合物を P_2S_5 と反応させることによって製造することができる。他の実施形態では、2 種以上のジヒドロカルビルジチオリン酸を製造することができ、ヒドロカルビル基の性質が一方では完全に第 2 級であり、ヒドロカルビル基の性質が他方では完全に第 1 級である。亜鉛塩は、亜鉛化合物と反応させることによって、ジヒドロカルビルジチオリン酸から製造することができる。いくつかの実施形態では、塩基性または中性の亜鉛化合物が使用される。他の実施形態では、亜鉛の酸化物、水酸化物または炭酸塩が使用される。

【0075】

いくつかの実施形態において、油溶性ジアルキルジチオリン酸亜鉛は、式 (III) で表されるジアルキルジチオリン酸から製造することができ、

【化 6】



式 (III)

式中、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立して、直鎖アルキルまたは分枝アルキル、または直鎖置換アルキルまたは分枝置換アルキルである。いくつかの実施形態では、アルキル基は、約 3 ~ 約 30 個の炭素原子または約 3 ~ 約 8 個の炭素原子を有する。

【0076】

式 (III) のジアルキルジチオリン酸は、アルコール R^3OH および R^4OH を P_2S_5 と反応させることによって製造することができ、式中、 R^3 および R^4 は上記に定義した通りである。いくつかの実施形態では、 R^3 および R^4 は同一である。他の実施形態では、 R^3 および R^4 は異なる。さらなる実施形態では、 R^3OH および R^4OH は P_2S_5 と同時に反応する。さらなる実施形態では、 R^3OH および R^4OH は、 P_2S_5 と連続して反応する。

【0077】

また、ヒドロキシアルキル化合物の混合物を用いることもできる。これらのヒドロキシアルキル化合物は、モノヒドロキシアルキル化合物である必要はない。いくつかの実施形態において、ジアルキルジチオリン酸は、モノヒドロキシアルキル化合物、ジヒドロキシアルキル化合物、トリヒドロキシアルキル化合物、テトラヒドロキシアルキル化合物および他のポリヒドロキシアルキル化合物、またはこれらの 2 種以上の混合物から製造される。他の実施形態では、第 1 級アルキルアルコールのみから誘導されたジアルキルジチ

オリン酸亜鉛は、単一の第1級アルコールから誘導される。さらなる実施形態では、その単一の第1級アルコールは2-エチルヘキサノールである。特定の実施形態では、ジアルキルジチオリン酸亜鉛は第2級アルキルアルコールのみから誘導される。さらなる実施形態では、第2級アルコールの混合物は、2-ブタノールと4-メチル-2-ペンタノールとの混合物である。

【0078】

ジアルキルジチオリン酸の生成工程で用いられる五硫化リン反応体は、 P_2S_3 、 P_4S_3 、 P_4S_7 、または P_4S_9 のうちの1種以上を一定量含んでもよい。組成物それ自体はまた、少量の遊離硫黄を含有してもよい。特定の実施形態では、五硫化リン反応体は、 P_2S_3 、 P_4S_3 、 P_4S_7 、および P_4S_9 のいずれも実質的に含まない。特定の実施形態では、五硫化リン反応体は、遊離硫黄を実質的に含まない。

10

【0079】

本発明では、全潤滑油組成物の硫酸塩灰分含有量は、ASTM D874に従って測定した場合、約5重量%、約4重量%、約3重量%、約2重量%、または約1重量%である。

【0080】

いくつかの実施形態では、潤滑油組成物は少なくとも清浄剤を含む。エンジン堆積物の蓄積を低減するかまたは遅延させることができる任意の化合物または化合物の混合物を、清浄剤として用いることができる。好適な清浄剤のいくつかの非限定的な例としては、ポリオレフィン置換コハク酸イミドまたはポリアミンのコハク酸アミドが挙げられ、例えば、ポリイソブチレンコハク酸イミドまたはポリイソブチレンアミンコハク酸アミド、脂肪族アミン、マンニヒ塩基またはアミン、およびポリオレフィン（例えばポリイソブチレン）無水マレイン酸が挙げられる。いくつかの好適なコハク酸イミド清浄剤は、英国特許出願公開第960493号明細書、欧州特許出願公開第0147240号明細書、欧州特許出願公開第0482253号明細書、欧州特許出願公開第0613938号明細書、欧州特許出願公開第0557561号明細書、および国際公開第98/42808号パンフレットに記載されており、これらの全ては参照により本明細書に組み込まれる。いくつかの実施形態では、清浄剤は、ポリイソブチレンコハク酸イミドなどのポリオレフィン置換コハク酸イミドである。商業的に入手可能な清浄剤添加剤のいくつかの非限定的な例としては、F7661およびF7685（Infineum社、リンデン、ニュージャージー州から入手可能）およびOMA 4130D（Octel Corporation社、マンチェスター、英国から入手可能）が挙げられる。

20

30

【0081】

好適な金属清浄剤のいくつかの非限定的な例としては、硫化または未硫化のアルキルフェネートまたはアルケニルフェネート、アルキル芳香族スルホン酸塩またはアルケニル芳香族スルホン酸塩、ホウ酸化スルホネート、多価ヒドロキシアリールまたはアルケニル芳香族化合物の硫化金属塩または未硫化金属塩、アルキルヒドロキシ芳香族スルホン酸塩またはアルケニルヒドロキシ芳香族スルホン酸塩、硫化または未硫化のアルキルナフテートまたはアルケニルナフテナート、アルカン酸の金属塩、アルキル多価酸またはアルケニル多価酸の金属塩、それらの化学的混合物および物理的混合物が挙げられる。好適な金属清浄剤の他の非限定的な例としては、金属スルホン酸塩、フェネート、サリチル酸塩、ホスホン酸塩、チオホスホン酸塩およびそれらの組合せが挙げられる。金属は、スルホン酸塩、フェネート、サリチル酸塩またはホスホン酸塩清浄剤の製造に適した任意の金属とすることができる。好適な金属の非限定的な例としては、アルカリ金属、アルカリ金属（alkali metals）および遷移金属が挙げられる。いくつかの実施形態では、金属は、Ca、Mg、Ba、K、Na、Liなどである。

40

【0082】

一般に、清浄剤の量は、潤滑油組成物の全重量に基づいて、約0.001重量%～約5重量%、約0.05重量%～約3重量%、または約0.1重量%～約1重量%である。いくつかの好適な清浄剤は、Mortierらによる、「Chemistry and T

50

「Technology of Lubricants」(潤滑剤の化学と技術)、第2版、ロンドン、Springer社、第3章、75～85頁(1996年)、およびLeslie R. Rudnickによる、「Lubricant Additives: Chemistry and Applications」(潤滑剤添加剤:化学と応用)、ニューヨーク、Marcel Dekker社、第4章、第113～136頁(2003年)に記載されており、これらのいずれも参照により本明細書に組み込まれる。

【0083】

本明細書に開示される潤滑油組成物は、懸濁された粒子をコロイド状態に保持することによって、スラッジ、ワニスおよび他の堆積物を防止することができる分散剤を任意に含むことができる。当業者に公知の任意の分散剤を、潤滑油組成物に使用することができる。好適な分散剤の非限定的な例としては、アルケニルコハク酸イミド、他の有機化合物で変性したアルケニルコハク酸イミド、炭酸エチレンまたはホウ酸による後処理で変性したアルケニルコハク酸イミド、コハク酸アミド、コハク酸エステル、コハク酸エステルアミド、ペンタエリスリトール、フェネート-サリチレートおよびその後処理した類似体、アルカリ金属または混合アルカリ金属、アルカリ土類金属ホウ酸塩、水和アルカリ金属ホウ酸塩の分散体、アルカリ土類金属ホウ酸塩の分散体、ポリアミド無灰分散剤、ベンジルアミン、マンニヒ型分散剤、リン含有分散剤、およびそれらの組合せが挙げられる。分散剤の量は、潤滑油組成物の全重量に基づいて、約0.01重量%～約10重量%、約0.05重量%～約7重量%、または約0.1重量%～約4重量%と変動してもよい。いくつかの好適な分散剤は、Mortierらによる、「Chemistry and Technology of Lubricants」(潤滑剤の化学と技術)、第2版、ロンドン、Springer社、第3章、86～90頁(1996年)、およびLeslie R. Rudnickによる、「Lubricant Additives: Chemistry and Applications」(潤滑剤添加剤:化学と応用)、ニューヨーク、Marcel Dekker社、第5章、第137～170頁(2003年)に記載されており、これらのいずれも参照により本明細書に組み込まれる。

【0084】

本明細書に開示される潤滑油組成物は、可動部品間の摩擦を低減することができる摩擦調整剤を任意に含むことができる。当業者に公知の任意の摩擦調整剤を、潤滑油組成物に使用することができる。好適な摩擦調整剤の非限定的な例としては、脂肪族カルボン酸、脂肪族カルボン酸の誘導体(例えば、アルコール、エステル、ホウ酸化エステル、アミド、金属塩など)、モノアルキル置換、ジアルキル置換またはトリアルキル置換のリン酸またはホスホン酸、モノアルキル置換、ジアルキル置換またはトリアルキル置換のリン酸またはホスホン酸の誘導体(例えば、エステル、アミド、金属塩など)、モノアルキル置換、ジアルキル置換またはトリアルキル置換のアミン、モノアルキル置換、またはジアルキル置換のアミドおよびそれらの組合せが挙げられる。いくつかの実施形態では、摩擦調整剤は、脂肪族アミン、エトキシ化脂肪族アミン、脂肪族カルボン酸アミド、エトキシ化脂肪族エーテルアミン、脂肪族カルボン酸、グリセロールエステル、脂肪族カルボン酸エステル-アミド、脂肪族イミダゾリン、脂肪族第3級アミンからなる群から選択され、この場合、脂肪族基は、約8個より多い炭素原子を含有し、化合物に適切な油溶性を付与する。他の実施形態では、摩擦調整剤は、脂肪族コハク酸またはその無水物をアンモニアまたは第1級アミンと反応させることによって形成される脂肪族置換コハク酸イミドを含む。摩擦調整剤の量は、潤滑油組成物の全重量に基づいて、約0.01重量%～約10重量%、約0.05重量%～約5重量%、または約0.1重量%～約3重量%と変動してもよい。いくつかの好適な摩擦調整剤は、Mortierらによる、「Chemistry and Technology of Lubricants」(潤滑剤の化学と技術)、第2版、ロンドン、Springer社、第6章、第183～187頁(1996年)、およびLeslie R. Rudnickによる、「Lubricant Additives: Chemistry and Applications」(潤滑剤添加剤:化学と応用)、ニューヨーク、Marcel Dekker社、第6章および第7章、第1

71～222頁(2003年)に記載されており、これらのいずれも参照により本明細書に組み込まれる。

【0085】

本明細書に開示される潤滑油組成物は、潤滑油組成物の流動点を降下させることができる流動点降下剤を任意に含むことができる。当業者に公知の任意の流動点降下剤を、潤滑油組成物に使用することができる。好適な流動点降下剤の非限定的な例としては、ポリメタクリル酸、アクリル酸アルキルポリマー、メタクリル酸アルキルポリマー、ジ(テトラ-パラフィンフェノール)フタレート、テトラ-パラフィンフェノールの凝縮体、塩素化パラフィンとナフタレンとの凝縮体およびそれらの組合せが挙げられる。いくつかの実施形態において、流動点降下剤は、エチレン-酢酸ビニルコポリマー、塩素化パラフィンとフェノールとの凝縮物、ポリアルキルスチレンなどを含む。流動点降下剤の量は、潤滑油組成物の全重量に基づいて、約0.01重量%～約10重量%、約0.05重量%～約5重量%、または約0.1重量%～約3重量%と変動してもよい。いくつかの好適な流動点降下剤は、Mortierらによる、「Chemistry and Technology of Lubricants」(潤滑剤の化学と技術)、第2版、ロンドン、Springer社、第6章、第187～189頁(1996年)、およびLeslie R. Rudnickによる、「Lubricant Additives: Chemistry and Applications」(潤滑剤添加剤:化学と応用)、ニューヨーク、Marcel Dekker社、第11章、第329～354頁(2003年)に記載されており、これらのいずれも参照により本明細書に組み込まれる。

10

20

【0086】

本明細書に開示される潤滑油組成物は、水または蒸気に曝露される潤滑油組成物中の油と水との分離を促進することができる解乳化剤を任意に含むことができる。当業者に公知の任意の解乳化剤を、潤滑油組成物に使用することができる。好適な解乳化剤の非限定的な例としては、アニオン性界面活性剤(例えば、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩など)、非イオン性アルコキシ化アルキルフェノール樹脂、アルキレンオキシドのポリマー(例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドのブロックコポリマー、プロピレンオキシドなど)、油性酸のエステル、ポリオキシエチレンソルビタンエステルおよびそれらの組合せが挙げられる。解乳化剤の量は、潤滑油組成物の全重量に基づいて、約0.01重量%～約10重量%、約0.05重量%～約5重量%、または約0.1重量%～約3重量%と変動してもよい。いくつかの好適な解乳化剤は、Mortierらによる、「Chemistry and Technology of Lubricants」(潤滑剤の化学と技術)、第2版、ロンドン、Springer社、第6章、第190～193頁(1996年)に記載されており、これは参照により本明細書に組み込まれる。

30

【0087】

本明細書に開示される潤滑油組成物は、油中の泡を破壊することができる抑泡剤または消泡剤を任意に含むことができる。当業者に公知の任意の抑泡剤または消泡剤を、潤滑油組成物に使用することができる。好適な消泡剤の非限定的な例としては、シリコンオイルまたはポリジメチルシロキサン、フルオロシリコン、アルコキシ化脂肪酸、ポリエーテル(例えば、ポリエチレングリコール)、分枝ポリビニルエーテル、アクリル酸アルキルポリマー、メタクリル酸アルキルポリマー、ポリアルコキシアミンおよびそれらの組合せが挙げられる。いくつかの実施形態において、消泡剤は、グリセロールモノステアレート、ポリグリコールパルミテート、トリアルキルモノチオリン酸、スルホン酸化リシノール酸のエステル、ベンゾイルアセトン、サリチル酸メチル、グリセロールモノオレエート、またはグリセロールジオレエートを含む。消泡剤の量は、潤滑油組成物の全重量に基づいて、約0.01重量%～約5重量%、約0.05重量%～約3重量%、または約0.1重量%～約1重量%と変動してもよい。いくつかの好適な消泡剤は、Mortierらによる、「Chemistry and Technology of Lubricants」(潤滑剤の化学と技術)、第2版、ロンドン、Springer社、第6章、第1

40

50

90～193頁(1996年)に記載されており、これは参照により本明細書に組み込まれる。

【0088】

本明細書に開示される潤滑油組成物は、腐食を低減することができる腐食防止剤を任意に含むことができる。当業者に公知の任意の腐食防止剤を、潤滑油組成物に使用することができる。好適な腐食防止剤の非限定的な例としては、ドデシルコハク酸の半エステルまたはアミド、リン酸エステル、チオリン酸エステル(塩)、アルキルイミダゾリン、サルコシンおよびそれらの組合せが挙げられる。腐食防止剤の量は、潤滑油組成物の全重量に基づいて、約0.01重量%～約5重量%、約0.05重量%～約3重量%、または約0.1重量%～約1重量%と変動してもよい。いくつかの好適な腐食防止剤は、Mortierらによる、「Chemistry and Technology of Lubricants」(潤滑剤の化学と技術)、第2版、ロンドン、Springer社、第6章、第193～196頁(1996年)に記載されており、これは参照により本明細書に組み込まれる。

10

【0089】

本明細書に開示される潤滑油組成物は、極圧の条件下で摺動する金属表面の焼き付きを防止することができる極圧(E P)剤を任意に含むことができる。当業者に公知の任意の極圧剤を、潤滑油組成物に使用することができる。一般に、極圧剤は、金属と化学的に結合して、高荷重下で対向する金属表面の凹凸の溶着を防止する表面膜を形成することができる化合物である。好適な極圧剤の非限定的な例としては、動物または植物の硫化油脂、動物または植物の硫化脂肪酸エステル、リンの三価の酸または五価の酸の完全または部分エステル化エステル、硫化オレフィン、ジヒドロカルビル多硫化物、硫化ディールス・アルダー付加物、硫化ジシクロペンタジエン、脂肪酸エステルと一価不飽和オレフィンとの硫化混合物または共硫化混合物、脂肪酸と脂肪酸エステルとアルファ・オレフィンとの共硫化混合物、機能的置換ジヒドロカルビル多硫化物、チア・アルデヒド、チア・ケトン、エピチオ化合物、硫黄含有アセタール誘導体、テルペンと非環式オレフィンとの共硫化混合物、およびポリスルフィドオレフィン生成物、リン酸エステルまたはチオリン酸エステルのアミン塩およびそれらの組合せが挙げられる。極圧剤の量は、潤滑油組成物の全重量に基づいて、約0.01重量%～約5重量%、約0.05重量%～約3重量%、または約0.1重量%～約1重量%と変動してもよい。いくつかの好適な極圧剤は、Leslie R. Rudnickによる「Lubricant Additives: Chemistry and Applications」(潤滑剤添加剤: 化学と応用)、ニューヨーク、Marcel Dekker社、第8章、第223～258頁(2003年)に記載されており、これは参照により本明細書に組み込まれる。

20

30

【0090】

本明細書に開示される潤滑油組成物は、鉄系金属表面の腐食を抑制することができる防錆剤を任意に含むことができる。当業者に公知の任意の防錆剤を、潤滑油組成物に使用することができる。好適な防錆剤の非限定的な例としては、油溶性のモノカルボン酸(例えば、2-エチルヘキサン酸、ラウリン酸、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、およびセロチン酸など)、油溶性のポリカルボン酸(例えば、トール油脂肪酸、オレイン酸、リノール酸などから生成したもの)、アルケニル基が10個以上の炭素原子を含有するアルケニルコハク酸(例えば、テトラプロベニルコハク酸、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など)、分子量が600～3000ダルトンの範囲にある長鎖アルファ、オメガジカルボン酸、およびそれらの組合せが挙げられる。防錆剤の量は、潤滑油組成物の全重量に基づいて、約0.01重量%～約10重量%、約0.05重量%～約5重量%、または約0.1重量%～約3重量%と変動してもよい。

40

【0091】

好適な防錆剤の他の非限定的な例としては、非イオン性ポリオキシエチレン界面活性剤、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレン高級アルコールエ

50

ーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンソルビトールモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビトールモノオレート、およびポリエチレングリコールモノオレートが挙げられる。好適な防錆剤のさらに非限定的な例としては、ステアリン酸および他の脂肪酸、ジカルボン酸、金属石鹸、脂肪酸アミン塩、重質スルホン酸の金属塩、多価アルコールの部分カルボン酸エステル、およびリン酸エステルが挙げられる。

【 0 0 9 2 】

特定の実施形態では、潤滑油組成物は少なくとも粘度指数向上剤を含む。好適な粘度指数向上剤のいくつかの非限定的な例としては、ポリメタクリレート型ポリマー、エチレン - プロピレンコポリマー、スチレン - イソプレンコポリマー、水和スチレン - イソプレンコポリマー、ポリイソブチレン、および分散剤型の粘度指数向上剤が挙げられる。

10

【 0 0 9 3 】

いくつかの実施形態では、潤滑油組成物は少なくとも金属不活性化剤を含む。好適な金属不活性化剤のいくつかの非限定的な例としては、ジサリチリデンプロピレンジアミン、トリアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、およびメルカプトベンズイミダゾールが挙げられる。

【 0 0 9 4 】

本明細書に開示されている添加剤は、複数の添加剤を有する添加剤濃縮物の形態であってもよい。添加剤濃縮物は、適切な粘度の炭化水素油などの好適な希釈剤を含んでいてもよい。このような希釈剤は、天然油（例えば鉱油）、合成油およびそれらの組合せからなる群から選択されてもよい。鉱油のいくつかの非限定的な例としては、パラフィン系油、ナフテン系油、アスファルト系油およびそれらの組合せが挙げられる。合成基油のいくつかの非限定的な例としては、ポリオレフィン油（特に水素化アルファ - オレフィンオリゴマー）、アルキル化芳香族、ポリアルキレンオキシド、芳香族エーテル、およびカルボン酸エステル（特にジエステル油）およびそれらの組合せが挙げられる。いくつかの実施形態において、希釈剤は、天然または合成の軽質炭化水素油である。一般に、希釈油は 40 で約 13 センチストークスから約 35 センチストークスの粘度を有することができる。

20

【 0 0 9 5 】

前述の添加剤の各々は、使用される場合、所望の特性を潤滑剤に付与するために機能的に有効な量で使用される。したがって、例えば、添加剤が摩擦調整剤である場合、この摩擦調整剤の機能的に有効な量は、所望の摩擦調整特性を潤滑剤に付与するのに十分な量である。一般に、これらの添加剤のそれぞれの濃度は、使用される場合、特に指定しない限り、潤滑油組成物の全重量に基づいて、約 0.001 重量% ~ 約 10 重量%、一実施形態では約 0.005 重量% ~ 約 5 重量%、または一実施形態では約 0.1 重量% ~ 約 2.5 重量%の範囲であってもよい。さらに、潤滑油組成物中の添加剤の総量は、潤滑油組成物の全重量に基づいて、約 0.001 重量% ~ 約 20 重量%、約 0.01 重量% ~ 約 10 重量%、または約 0.1 重量% ~ 約 5 重量%の範囲であってもよい。

30

【 0 0 9 6 】

本明細書に開示されている添加剤は、複数の添加剤を有する添加剤濃縮物の形態であってもよい。添加剤濃縮物は、適切な粘度の炭化水素油などの好適な希釈剤を含んでいてもよい。このような希釈剤は、天然油（例えば鉱油）、合成油およびそれらの組合せからなる群から選択されてもよい。鉱油のいくつかの非限定的な例としては、パラフィン系油、ナフテン系油、アスファルト系油およびそれらの組合せが挙げられる。合成基油のいくつかの非限定的な例としては、ポリオレフィン油（特に水素化アルファ - オレフィンオリゴマー）、アルキル化芳香族、ポリアルキレンオキシド、芳香族エーテル、およびカルボン酸エステル（特にジエステル油）およびそれらの組合せが挙げられる。いくつかの実施形態において、希釈剤は、天然または合成の軽質炭化水素油である。一般に、希釈油は 40 で約 13 センチストークスから約 35 センチストークスの粘度を有することができる。

40

【 0 0 9 7 】

50

一般に、希釈剤は、本発明の潤滑油溶性添加剤を容易に可溶化し、潤滑剤基油の材料または燃料に容易に溶解する油添加剤濃縮物を提供することが望ましい。加えて、希釈剤は、潤滑剤基油の材料に、ひいては最終的には最終潤滑剤または燃料に例えば高揮発性、高粘度、およびヘテロ原子などの不純物を含む望ましくない特性を導入しないことが望ましい。

【0098】

本発明はさらに、不活性希釈剤、および全濃縮物に基づいて2.0重量%～90重量%、好ましくは10重量%～50重量%の本発明による油溶性添加剤組成物を含む油溶性添加剤濃縮組成物を提供する。

【0099】

潤滑粘度の油

本明細書に開示される潤滑油組成物は、一般に、少なくとも1種の潤滑粘度の油を含む。当業者に公知の任意の基油を、本明細書に開示された潤滑粘度の油として用いることができる。潤滑油組成物を製造するのに適したいくつかの基油は、Mortierらによる、「Chemistry and Technology of Lubricants」(潤滑剤の化学と技術)、第2版、ロンドン、Springer社、第1章および第2章(1996年)、およびA. Sequeria, Jr.による、「Lubricant Base Oil and Wax Processing」(潤滑基油およびワックス処理)、ニューヨーク、Marcel Dekker社、第6章、(1994年)、D. V. Brockによる、Lubrication Engineering、第43巻、第184～185頁、(1987年)に記載されており、これらの全ては参照により本明細書に組み込まれる。一般に、潤滑油組成物中の基油の量は、潤滑油組成物の全重量に基づいて約70～約99.5重量%であってもよい。いくつかの実施形態では、潤滑油組成物の基油の量は、潤滑油組成物の全重量に基づいて、約75重量%～約99重量%、約80重量%～約98.5重量%、または約80重量%～約98重量%である。本明細書で使用される「基油」という表現は、単一の製造者によって同一の仕様に(供給源または製造者の所在地とは無関係に)製造された潤滑剤成分であって、同じ製造者の仕様を満たし、かつ独特の配合、製品識別番号、またはその両方によって識別されるベースストック(基剤)またはベースストック(基剤)の混合物を意味すると理解されるものである。本明細書で使用する基油は、例えばエンジン油、船舶用シリンダ油、作動油、ギヤ油、トランスミッション液などの機能液などの、任意の用途または全ての用途のために潤滑油組成物を配合する際に使用される、現在知られているかまたは後に発見された任意の潤滑粘度の油であってもよい。例えば基油は、乗用車用エンジンオイル、高荷重ディーゼルモーターオイルおよび天然ガスエンジンオイルなどの、任意の用途または全ての用途のために潤滑油組成物を配合する際に使用することができる。

【0100】

特定の実施形態では、基油は、任意の天然または合成の潤滑基油留分であるか、または任意の天然または合成の潤滑基油留分を含む。合成油のいくつかの非限定的な例としては、エチレンなどの少なくとも1種のアルファ-オレフィンの重合から調製されたか、またはフィッシャー・トロプシュ法などの一酸化炭素および水素ガスを用いる炭化水素合成手順から調製されたポリアルファオレフィンまたはPAOなどの油が挙げられる。特定の実施形態では、基油は、基油の全重量に基づいて、約10重量%未満の1つ以上の重質留分を含む。重質留分は、100で少なくとも約20cStの粘度を有する潤滑油留分を指す。特定の実施形態では、重質留分は100で少なくとも約25cStまたは少なくとも約30cStの粘度を有する。さらなる実施形態では、基油中の1つ以上の重質留分の量は、基油の全重量に基づいて、約10重量%未満、約5重量%未満、約2.5重量%未満、約1重量%または約0.1重量%未満の量である。さらなる実施形態では、基油は重質留分を含まない。

【0101】

特定の実施形態では、潤滑油組成物は主要量の潤滑粘度の基油を含む。いくつかの実施

10

20

30

40

50

形態では、基油は、100 で約2.5センチストークス(cSt)～約20cSt、約4センチストークス(cSt)～約20cSt、または約5cSt～約16cStの動粘度を有する。本明細書に開示される基油または潤滑油組成物の動粘度は、ASTM D 445に従って測定することができ、参照により本明細書に組み込まれる。

【0102】

他の実施形態では、基油は、ベースストックまたはベースストックの混合であるか、または、ベースストックまたはベースストックの混合を含む。さらなる実施形態では、ベースストックは、蒸留、溶媒精製、水素処理、オリゴマー化、エステル化および再精製を含むが、これらに限定されない様々な異なる方法を用いて製造される。いくつかの実施形態では、ベースストックは再精製された材料を含む。さらなる実施形態では、再精製された材料は、製造、汚染、または以前の使用によって導入された材料を実質的に含まないものとする。

10

【0103】

いくつかの実施形態では、基油は、米国石油協会(American Petroleum Institute (API))公報1509、第14版、1996年12月(すなわち、API Base Oil Interchangeability Guidelines for Passenger Car Motor Oils and Diesel Engine Oils)、参照により本明細書に組み込まれる、に特定されるようにグループI～Vのうちの1つ以上において1つ以上のベースストックを含む。APIガイドラインは、種々の異なる方法を用いて製造することができる潤滑剤成分としてのベースストックを定義する。グループI、グループIIおよびグループIIIのベースストックは鉱油であり、それぞれ特定の範囲の飽和物量、硫黄含有量および粘度指数を有する。グループIVのベースストックはポリアルファオレフィン(PAO)である。グループVのベースストックには、グループI、グループII、グループIII、またはグループIVに含まれない他の全てのベースストックが含まれる。

20

【0104】

いくつかの実施形態では、基油は、グループI、グループII、グループIII、グループIV、グループVまたはそれらの組合せのうちの1種以上のベースストックを含む。他の実施形態では、基油は、グループII、グループIII、グループIVまたはそれらの組合せのうちの1種以上のベースストックを含む。さらなる実施形態では、基油は、グループII、III、IVまたはそれらの組合せのベースストックの1種以上を含み、基油は、100 で約2.5センチストークス(cSt)～約20cSt、約4cSt～約20cSt、または約5cSt～約16cStの動粘度を有する。

30

【0105】

基油は、潤滑粘度の天然油、潤滑粘度の合成油およびこれらの混合物からなる群から選択されてもよい。いくつかの実施形態では、基油には、合成ワックスおよびスラックワックスの異性化によって得られたベースストック、ならびに原油の芳香族成分および極性成分の(溶媒抽出よりもむしろ)水素化分解によって生成される水素化分解ベースストックが含まれる。他の実施形態では、潤滑粘度の基油には、天然油、例えば、動物油、植物油、鉱油(例えば、液体石油、およびパラフィン系、ナフテン系または混合パラフィン-ナフテン系の溶媒処理または酸処理された鉱油)、石炭またはシェール(頁岩)、およびそれらの組合せから誘導された油が含まれる。動物油のいくつかの非限定的な例としては、骨油、ラノリン、魚油、ラード油、イルカ油、アザラシ油、サメ油、獣脂油、および鯨油が挙げられる。植物油のいくつかの非限定的な例としては、ヒマシ油、オリーブ油、落花生油、菜種油、トウモロコシ油、ゴマ油、綿実油、大豆油、ヒマワリ油、サフラワー油、大麻油、アマニ油、キリ油、オイチシカ油、ホホバ油、およびメドウフォーム油が挙げられる。このような油は、部分的にまたは完全に水素化されていてもよい。

40

【0106】

いくつかの実施形態では、潤滑粘度の合成油には、例えば重合オレフィンおよびインターポリマー重合オレフィン、アルキルベンゼン、ポリフェニル、アルキル化ジフェニルエ

50

ーテル、アルキル化ジフェニルスルフィド、ならびにそれらの誘導体、類似体および同族体などの炭化水素油およびハロゲン置換炭化水素油が含まれる。他の実施形態では、合成油には、アルキレンオキシドポリマー、インターポリマー、コポリマーおよび誘導体が含まれ、エステル化、エーテル化などによって末端ヒドロキシル基を修飾することができる。さらなる実施形態では、合成油には、ジカルボン酸と種々のアルコールとのエステルが含まれる。特定の実施形態では、合成油には、 $C_5 - C_{12}$ モノカルボン酸とポリオールとポリオールエーテルとから製造されるエステルが含まれる。さらなる実施形態では、合成油には、トリ - n - ブチルホスフェートおよびトリ - イソ - ブチルホスフェートなどのトリアルキルホスフェートエステル油が含まれる。

【0107】

10

いくつかの実施形態では、潤滑粘度の合成油には、シリコン系油（ポリアルキル - 、ポリアリール - 、ポリアルコキシ - 、ポリアリールオキシ - シロキサン油およびシリケート油など）が含まれる。他の実施形態では、合成油には、リン含有酸の液体エステル、高分子テトラヒドロフラン、ポリアルファオレフィンなどが含まれる。

【0108】

ワックスの水素異性化から誘導される基油もまた、単独で、または前記天然および/または合成基油と組み合わせて使用することができる。このようなワックス異性化油は、水素異性化触媒上で天然ワックスまたは合成ワックスまたはその混合物の水素異性化によって生成される。

【0109】

20

さらなる実施形態では、基油はポリ - アルファ - オレフィン（PAO）を含む。一般に、ポリ - アルファ - オレフィンは、約 2 ~ 約 30 個、約 4 ~ 約 20 個、または約 6 ~ 約 16 個の炭素原子を有する α - オレフィンから誘導することができる。好適なポリ - アルファ - オレフィンの非限定的な例としては、オクテン、デセン、それらの混合物などから誘導されるものが挙げられる。これらのポリ - アルファ - オレフィンは、100 で約 2 ~ 約 15、約 3 ~ 約 12、または約 4 ~ 約 8 センチストークスの粘度を有していてもよい。いくつかの場合、ポリアルファ - オレフィンを鉱油などの他の基油と一緒に使用してもよい。

【0110】

さらなる実施形態では、基油には、ポリアルキレングリコールまたはポリアルキレングリコール誘導体が含まれ、ポリアルキレングリコールの末端ヒドロキシル基を、エステル化、エーテル化、アセチル化などによって修飾することができる。好適なポリアルキレングリコールの非限定的な例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリイソプロピレングリコール、およびそれらの組合せが挙げられる。好適なポリアルキレングリコール誘導体の非限定的な例としては、ポリアルキレングリコールのエーテル（例えば、ポリイソプロピレングリコールのメチルエーテル、ポリエチレングリコールのジフェニルエーテル、ポリプロピレングリコールのジエチルエーテルなど）、ポリアルキレングリコールのモノカルボン酸エステルおよびポリカルボン酸エステル、およびそれらの組合せが挙げられる。いくつかの場合、ポリアルキレングリコールまたはポリアルキレングリコール誘導体は、ポリ - アルファ - オレフィンおよび鉱油などの他の基油と一緒に使用することができる。

30

40

【0111】

さらなる実施形態では、基油には、ジカルボン酸（例えば、フタル酸、コハク酸、アルキルコハク酸、アルケニルコハク酸、マレイン酸、アゼライン酸、スベリン酸、セバシン酸、フマル酸、アジピン酸、リノール酸二量体、マロン酸、アルキルマロン酸、アルケニルマロン酸など）と、種々のアルコール（例えば、ブチルアルコール、ヘキシルアルコール、ドデシルアルコール、2 - エチルヘキシルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコールモノエーテル、プロピレングリコールなど）とのエステルのいずれかが含まれる。これらのエステルの非限定的な例としては、アジピン酸ジブチル、セバシン酸ジ（2 - エチルヘキシル）、フマル酸ジ n - ヘキシル、セバシン酸ジオクチル、アゼライン

50

酸ジイソオクチル、アゼライン酸ジイソデシル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジデシル、セバシン酸ジエイコシル、リノール酸二量体の 2 - エチルヘキシルジエステルなどが挙げられる。

【 0 1 1 2 】

さらなる実施形態では、基油は、フィッシャー・トロプシュ法によって製造された炭化水素を含む。フィッシャー・トロプシュ法は、フィッシャー・トロプシュ触媒を用いて、水素および一酸化炭素を含有するガスから炭化水素を製造する。これらの炭化水素は、基油として有用とするためにさらなる処理を必要とすることがある。例えば炭化水素を、当業者に公知の方法を用いて脱ろう、水素異性化および/または水素化分解することができる。

10

【 0 1 1 3 】

さらなる実施形態では、基油は、未精製油、精製油、再精製油、またはそれらの混合物を含む。未精製油は、さらなる精製処理を行うことなく天然源または合成源から直接得られるものである。未精製油の非限定的な例としては、乾留工程から直接得られるシェール油、一次蒸留から直接得られる石油、およびエステル化工程から直接得られ、さらなる処理を行うことなく用いられるエステル油が挙げられる。精製油が、1つ以上の特性を向上させるために1つ以上の精製工程によってさらに処理されていることを除いて、精製油は未精製油に類似している。例えば溶媒抽出、二次蒸留、酸または塩基抽出、濾過、パーコレーションなどの多くのこのような精製方法は当業者に公知である。再精製油は、精製油を得るために使用された方法と同様の方法を精製油に適用することによって得られる。このような再精製油はまた、再生油または再処理油として知られており、多くの場合、使用済み添加剤および油分解生成物の除去を対象とする方法によって追加的に処理される。

20

【 0 1 1 4 】

本発明の潤滑油組成物の可能な用途は特に限定されず、例えば、船舶用シリンダ潤滑油、筒形ピストン用エンジン油、および系統油、自動車用エンジン油、鉄道用エンジン油；天然ガスエンジン油などの固定機関用エンジン油；グリース；トラクタ油圧油、ギヤ油、摩耗防止作動油、およびトランスミッション液などの機能液が挙げられる。

【実施例】

【 0 1 1 5 】

以下の実施例は、例示のみを目的としており、決して本発明の範囲を限定するものではない。

30

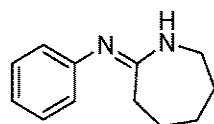
【 0 1 1 6 】

化合物 1

トルエン (1 5 0 m L) 中の ϵ - カプロラクタム (5 . 6 g 、 5 0 m m o l) の溶液に、オキシ塩化リン (V) (2 . 3 3 m L 、 2 5 m m o l) を 0 で滴下した。反応物を 0 で 2 時間撹拌した。アニリン (2 . 2 8 m L 、 2 5 m m o l) をこの溶液に一度に添加した。反応混合物を撹拌しながら 4 時間還流させた。有機層を除去し、かつ残渣を水 (1 5 0 m L) に溶解した。NaOH (2 N) を添加して溶液 PH を 1 0 に調整した。抽出のために酢酸エチルを添加した。有機層を集め、乾燥させ、除去した。粗生成物を酢酸エチルとヘキサン (1 : 1) との混合物中で再結晶して、化合物 (3 . 2 8 g) を黄色結晶として得た。

40

【化 7】



化合物 1

【 0 1 1 7 】

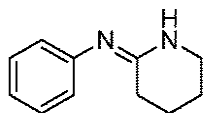
50

化合物 2

トルエン (1 5 0 m L) 中のバレロラクタム (4 . 9 6 g 、 5 0 m m o l) の溶液に、オキシ塩化リン (V) (2 . 3 3 m L 、 2 5 m m o l) を 0 で滴下した。反応物を 0 で 2 時間撹拌した。アニリン (2 . 2 8 m L 、 2 5 m m o l) をこの溶液に一度に添加した。反応混合物を撹拌しながら 4 時間還流させた。有機層を除去し、かつ残渣を水 (1 5 0 m L) に溶解した。NaOH (2 N) を添加して溶液 PH を 1 0 に調整した。抽出のために酢酸エチルを添加した。有機層を集め、乾燥させ、除去した。粗生成物をフラッシュカラムクロマトグラフィ (酢酸エチル中のトリエチルアミン 3 %) により精製して、化合物 (2 . 3 g) を黄色固体として得た。

【化 8】

10



化合物 2

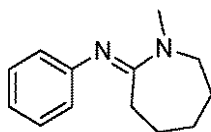
【 0 1 1 8 】

化合物 3

トルエン (1 5 0 m L) 中の N - メチルカプロラクタム (6 . 4 m L 、 5 0 m m o l) の溶液に、オキシ塩化リン (V) (2 . 3 3 m L 、 2 5 m m o l) を 0 で滴下した。反応物を 0 で 2 時間撹拌した。アニリン (2 . 2 8 m L 、 2 5 m m o l) をこの溶液に一度に添加した。反応混合物を撹拌しながら 4 時間還流させた。有機層を除去し、かつ残渣を水 (1 5 0 m L) に溶解した。NaOH (2 N) を添加して溶液 PH を 1 0 に調整した。抽出のために酢酸エチルを添加した。有機層を集め、乾燥させ、除去した。粗生成物をフラッシュカラムクロマトグラフィ (酢酸エチル中のトリエチルアミン 3 %) により精製して、化合物 (3 . 4 g) を淡黄色油として得た。

【化 9】

20



化合物 3

【 0 1 1 9 】

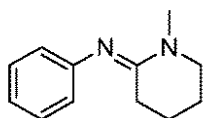
化合物 4

トルエン (1 5 0 m L) 中の N - メチル - 2 - ピペリドン (5 . 7 1 m L 、 5 0 m m o l) の溶液に、オキシ塩化リン (V) (2 . 3 3 m L 、 2 5 m m o l) を 0 で滴下した。反応物を 0 で 2 時間撹拌した。アニリン (2 . 2 8 m L 、 2 5 m m o l) をこの溶液に一度に添加した。反応混合物を撹拌しながら 4 時間還流させた。有機層を除去し、かつ残渣を水 (1 5 0 m L) に溶解した。NaOH (2 N) を添加して溶液 PH を 1 0 に調整した。抽出のために酢酸エチルを添加した。有機層を集め、乾燥させ、除去した。粗生成物をフラッシュカラムクロマトグラフィ (酢酸エチル中のトリエチルアミン 3 %) で精製して化合物 (3 . 7 g) を淡黄色油として得た。

30

40

【化 10】



化合物 4

【0120】

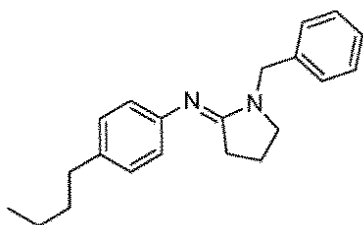
化合物 5

10

トルエン (130 mL) 中の 1-ベンジル-2-ピロリジノン (8 mL、50 mmol) の溶液に、オキシ塩化リン (V) (2.33 mL、25 mmol) を 0 で滴下した。反応物を 0 で 2 時間撹拌した。4-ブチルアニリン (3.95 mL、25 mmol) をこの溶液に一度に添加した。反応混合物を撹拌しながら 4 時間還流させた。有機層を除去し、かつ残渣を水 (150 mL) に溶解した。NaOH (2 N) を添加して溶液 pH を 10 に調整した。抽出のために酢酸エチルを添加した。有機層を集め、乾燥させ、除去した。粗生成物をフラッシュカラムクロマトグラフィ (酢酸エチル中のトリエチルアミン 3 %) により精製して、化合物 (7.5 g) を黄色油として得た。

【化 11】

20



化合物 5

【0121】

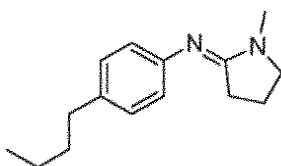
30

化合物 6

トルエン (150 mL) 中の 1-メチル-2-ピロリジノン (4.82 mL、50 mmol) の溶液に、オキシ塩化リン (V) (2.33 mL、25 mmol) を 0 で滴下した。反応物を 0 で 2 時間撹拌した。4-ブチルアニリン (3.95 mL、25 mmol) をこの溶液に一度に添加した。反応混合物を撹拌しながら 4 時間還流させた。有機層を除去し、かつ残渣を水 (150 mL) に溶解した。NaOH (2 N) を添加して溶液 pH を 10 に調整した。抽出のために酢酸エチルを添加した。有機層を集め、乾燥させ、除去した。粗生成物の NMR は、化合物が十分に清浄であり、さらなる精製が必要ではないことを示した。化合物を褐色油として得た (5.9 g、収率 100%)。

【化 12】

40



化合物 6

【0122】

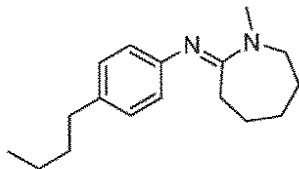
化合物 7

トルエン (130 mL) 中の N-メチルカプロラクタム (6.4 mL、50 mmol)

50

の溶液に、オキシ塩化リン(V) (2.33 mL、25 mmol) を0 で滴下した。反応物を0 で2時間撹拌した。4-ブチルアニリン (3.95 mL、25 mmol) をこの溶液に一度に添加した。反応混合物を撹拌しながら4時間還流させた。有機層を除去し、かつ残渣を水 (150 mL) に溶解した。NaOH (2 N) を添加して溶液 pH を10 に調整した。抽出のために酢酸エチルを添加した。有機層を集め、乾燥させ、除去した。粗生成物をフラッシュカラムクロマトグラフィ (酢酸エチル中のトリエチルアミン3%) により精製して、化合物 (4.2 g) を黄色油として得た。

【化13】



10

化合物7

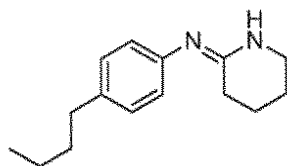
【0123】

化合物8

トルエン (150 mL) 中のバレロラクタム (4.96 g、50 mmol) の溶液に、オキシ塩化リン(V) (2.33 mL、25 mmol) を0 で滴下した。反応物を0 で2時間撹拌した。4-ブチルアニリン (3.95 mL、25 mmol) をこの溶液に一度に添加した。反応混合物を撹拌しながら4時間還流させた。有機層を除去し、かつ残渣を水 (150 mL) に溶解した。NaOH (2 N) を添加して溶液 pH を10 に調整した。抽出のために酢酸エチルを添加した。有機層を集め、乾燥させ、除去した。粗生成物の NMR は、化合物が十分に清浄であり、さらなる精製が必要ではないことを示した。化合物を褐色固体として得た (5.0 g、収率86%)。

20

【化14】



30

化合物8

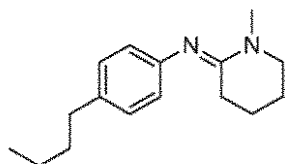
【0124】

化合物9

トルエン (150 mL) 中の N-メチル-2-ピペリドン (5.71 mL、50 mmol) の溶液に、オキシ塩化リン(V) (2.33 mL、25 mmol) を0 で滴下した。反応物を0 で2時間撹拌した。4-ブチルアニリン (3.95 mL、25 mmol) をこの溶液に一度に添加した。反応混合物を撹拌しながら4時間還流させた。有機層を除去し、かつ残渣を水 (150 mL) に溶解した。NaOH (2 N) を添加して溶液 pH を10 に調整した。抽出のために酢酸エチルを添加した。有機層を集め、乾燥させ、除去した。粗生成物の NMR は、化合物が十分に清浄であり、さらなる精製が必要ではないことを示した。化合物を褐色油として得た (6.8 g、収率100%)。

40

【化 15】



化合物 9

【0125】

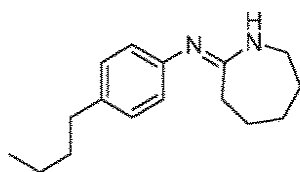
10

化合物 10

トルエン (150 mL) 中の ϵ -カプロラクタム (5.6 g、50 mmol) の溶液に、オキシ塩化リン (V) (2.33 mL、25 mmol) を 0 で滴下した。反応物を 0 で 2 時間撹拌した。4-ブチルアニリン (3.95 mL、25 mmol) をこの溶液に一度に添加した。反応混合物を撹拌しながら 4 時間還流させた。有機層を除去し、かつ残渣を水 (150 mL) に溶解した。NaOH (2N) を添加して溶液 pH を 10 に調整した。抽出のために酢酸エチルを添加した。有機層を集め、乾燥させ、除去した。粗生成物をフラッシュカラムクロマトグラフィ (酢酸エチル中のトリエチルアミン 3%) により精製して、化合物 (4.6 g) を黄色固体として得た。

【化 16】

20



化合物 10

【0126】

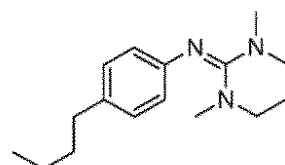
30

化合物 11

トルエン (130 mL) 中の 1,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン (6.40 g、50 mmol) の溶液に、オキシ塩化リン (V) (2.33 mL、25 mmol) を 0 で滴下した。反応物を 0 で 2 時間撹拌した。4-ブチルアニリン (3.95 mL、25 mmol) をこの溶液に一度に添加した。反応混合物を撹拌しながら 4 時間還流させた。有機層を除去し、かつ残渣を水 (150 mL) に溶解した。NaOH (2N) を添加して溶液 pH を 10 に調整した。抽出のために酢酸エチルを添加した。有機層を集め、乾燥させ、除去した。粗生成物をフラッシュカラムクロマトグラフィ (酢酸エチル中のトリエチルアミン 3%) により精製して、化合物 (4.2 g) を褐色油として得た。

【化 17】

40



化合物 11

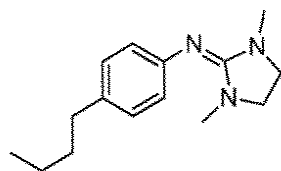
【0127】

化合物 12

50

トルエン (1 3 0 m L) 中の 1 , 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン (5 . 7 0 g 、 5 0 m m o l) の溶液に、オキシ塩化リン (V) (2 . 3 3 m L 、 2 5 m m o l) を 0 で滴下した。反応物を 0 で 2 時間攪拌した。4 - ブチルアニリン (3 . 9 5 m L 、 2 5 m m o l) をこの溶液に一度に添加した。反応混合物を攪拌しながら 4 時間還流させた。有機層を除去し、かつ残渣を水 (1 5 0 m L) に溶解した。NaOH (2 N) を添加して溶液 PH を 1 0 に調整した。抽出のために酢酸エチルを添加した。有機層を集め、乾燥させ、除去した。粗生成物をフラッシュカラムクロマトグラフィ (酢酸エチル中のトリエチルアミン 3 %) により精製して、化合物 (3 . 6 g) を褐色油として得た。

【化 1 8】



10

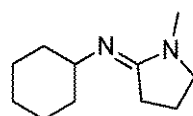
化合物 1 2

【 0 1 2 8 】

化合物 1 3

ジクロロメタン (8 m L) 中のトリエチルオキシニウムテトラフルオロボラート (5 . 7 g 、 3 0 m m o l) の溶液に、ジクロロメタン (8 m L) 中の 1 - メチル - 2 - ピロリジノン (2 . 8 6 m L 、 3 0 m m o l) を室温で添加した。得られた溶液を室温で 4 時間攪拌した。シクロヘキシルアミン (2 . 8 6 m L 、 2 5 m m o l) を溶液に添加した。反応混合物を室温で一晩攪拌した。反応混合物を NaOH (1 N 、 1 5 m L) で 2 回洗浄した。次いで、有機層をブラインで洗浄し、乾燥させ (Na₂SO₄) 、濃縮した。粗化合物の NMR は十分に清浄であり、さらに精製する必要はない。化合物を黄色固体として得た (4 . 3 g 、 収率 9 5 %) 。

【化 1 9】



30

化合物 1 3

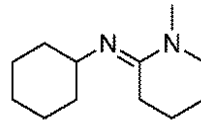
【 0 1 2 9 】

化合物 1 4

ジクロロメタン (8 m L) 中のトリエチルオキシニウムテトラフルオロボラート (5 . 7 g 、 3 0 m m o l) の溶液に、ジクロロメタン (8 m L) 中の N - メチル - 2 - ピペリドン (3 . 4 3 m L 、 3 0 m m o l) を室温で添加した。得られた溶液を室温で 4 時間攪拌した。シクロヘキシルアミン (2 . 8 6 m L 、 2 5 m m o l) を溶液に添加した。反応混合物を室温で一晩攪拌した。反応混合物を NaOH (1 N 、 1 5 m L) で 2 回洗浄した。次いで、有機層をブラインで洗浄し、乾燥させ (Na₂SO₄) 、濃縮した。粗化合物の NMR は非常に清浄であり、さらに精製する必要はない。化合物を黄色固体として得た (4 . 9 g 、 収率 9 8 %) 。

40

【化 20】



化合物 14

【0130】

10

Volot 試験

化合物 1 ~ 4 について、粘度オンライン酸化試験 (VOLOT) を行った。VOLOT 試験では、130 で 3 グラムの試験油の試料に 16.7 ± 0.1 mL / 分の流速で空気を吹き込んだ。600 秒 (10 分) ごとに自動的に粘度測定値が得られた。試料油の粘度が 20 % 増加すると、試験を終了した。

【0131】

以下の比較例および試験例を作成した。

【0132】

比較例 A は、グループ II の基油中に 0.5 重量 % のジフェニルアミン (DPA) を含有する。

20

【0133】

比較例 B は、グループ II の基油中に 0.8 重量 % のジフェニルアミン (DPA) を含有する。

【0134】

比較例 C は、グループ II の基油中に 1.0 重量 % の化合物 5 を含有する。

【0135】

試験例 1 は、グループ II の基油中に 0.5 重量 % の DPA を含む 0.5 重量 % の化合物 1 を含有する。

【0136】

試験例 2 は、グループ II の基油中に 0.5 重量 % の DPA を含む 0.5 重量 % の化合物 2 を含有する。

30

【0137】

試験例 3 は、グループ II の基油中に 0.5 重量 % の DPA を含む 0.5 重量 % の化合物 3 を含有する。

【0138】

試験例 4 は、グループ II の基油中に 0.5 重量 % の DPA を含む 0.5 重量 % の化合物 4 を含有する。

【0139】

試験例 5 は、グループ II の基油中に 0.5 重量 % の DPA を含む 0.5 重量 % の化合物 5 を含有する。

40

【0140】

比較例 A、B および C、および試験例 1 ~ 5 を VOLOT 試験で評価した。結果を表 1 に示す。

【0141】

【表 1】

表 1

成分 (重量%)	比較例 A	試験例 1	試験例 2	試験例 3	試験例 4	比較例 B	比較例 C	試験例 5
D P A	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.8		0.8
化合物 1		0.5						
化合物 2			0.5					
化合物 3				0.5				
化合物 4					0.5			
化合物 5							1.0	1.0
結果 (時間)	22	250	250	250	250	37.85	16	248

10

【0142】

基油が酸化した結果、油の粘度が増加する。V O L O T 試験では、油の粘度が 20 % に上昇した時間が報告され、試験は 250 時間後に停止する。したがって、試験が長く継続するほど、より優れた酸化抑制性能が得られる。試験例 1 ~ 4 は試験停止点である 250 時間を示し、これは、試験例 1 ~ 4 が元の粘度の 20 % まで粘度を増加させるのに少なくとも 250 時間を要することを意味する。250 時間後、試験例 1 ~ 4 は、比較例 A の 22 時間の停止時間と比較して依然として継続し、それによって予想外に優れた酸化抑制性能と、アミジン化合物と D P A との組合せの優れた相乗効果とを示した。さらに、試験例 5 はまた、アミジン化合物および D P A のいずれも高い濃度で、比較例 B および C よりも優れた相乗的な酸化防止性能を示した。

20

【0143】

潤滑油酸化試験 1

25 グラムの試料を計量して特殊なガラスの酸化セルに入れた。触媒を添加した後、ガラス製攪拌器を挿入した。次いで、セルを密封し、340 ° F に維持した油浴に入れ、酸素供給源に接続した。攪拌器が油試料を攪拌する間に 1 リットルの酸素をセル内に供給した。1 リットルの酸素が試料によって消費されるまでこの試験を実施し、試料実験の総時間が時単位で報告された。試験結果は、取り込む酸素に対する油の抵抗性を示している。油の抗酸化性が良好であればあるほど、1 リットルの酸素を消費するのに時間がかかる。これは、油の酸化を抑制する酸化防止剤の有効性を示している。

30

【0144】

【表 2】

表 2 基準配合

成分	処理率
ハウ酸化コハク酸イミド	0.6 重量%
コハク酸イミド	3.2 重量%
フェネート	1.0 mM
スルホン酸塩	4.0 mM
第 1 級 Zn DTP	8.5 mM
第 2 級 Zn DTP	4 mM
摩擦調整剤	0.3 重量%
抑泡剤	5.0 ppm
流動点降下剤	0.4 重量%
V I I	7.3 重量%

10

20

【0145】

以下の潤滑油組成物を調製した。

【0146】

比較例 D は、0.8 重量%の DPA をグループ I I の基油中の基準配合物 I に添加することによって調製された潤滑油組成物である。

【0147】

比較例 E は、1.0 重量%の化合物 3 をグループ I I の基油中の基準配合物 I に添加することによって調製された潤滑油組成物である。

【0148】

比較例 F は、1.0 重量%の化合物 5 をグループ I I の基油中の基準配合物 I に添加することによって調製された潤滑油組成物である。

30

【0149】

比較例 G は、1.0 重量%の化合物 11 をグループ I I の基油中の基準配合物 I に添加することによって調製された潤滑油組成物である。

【0150】

比較例 H は、1.0 重量%の化合物 13 および 0.8 %の DPA をグループ I I の基油中の基準配合物 I に添加することによって調製された潤滑油組成物である。

【0151】

比較例 I は、1.0 重量%の化合物 14 および 0.8 %の DPA をグループ I I の基油中の基準配合物 I に添加することによって調製された潤滑油組成物である。

40

【0152】

試験例 6 は、1.0 重量%の化合物 3 および 0.8 %の DPA をグループ I I の基油中の基準配合物 I に添加することによって調製された潤滑油組成物である。

【0153】

試験例 7 は、1.0 重量%の化合物 4 および 0.8 %の DPA をグループ I I の基油中の基準配合物 I に添加することによって調製された潤滑油組成物である。

【0154】

試験例 8 は、1.0 重量%の化合物 5 および 0.8 %の DPA をグループ I I の基油中の基準配合物 I に添加することによって調製された潤滑油組成物である。

【0155】

50

試験例 9 は、1.0 重量%の化合物 6 および 0.8 %の D P A をグループ I I の基油中の基準配合物 I に添加することによって調製された潤滑油組成物である。

【0156】

試験例 10 は、1.0 重量%の化合物 7 および 0.8 %の D P A をグループ I I の基油中の基準配合物 I に添加することによって調製された潤滑油組成物である。

【0157】

試験例 11 は、1.0 重量%の化合物 8 および 0.8 %の D P A をグループ I I の基油中の基準配合物 I に添加することによって調製された潤滑油組成物である。

【0158】

試験例 12 は、1.0 重量%の化合物 11 および 0.8 %の D P A をグループ I I の基油中の基準配合物 I に添加することによって調製された潤滑油組成物である。

10

【0159】

試験例 13 は、1.0 重量%の化合物 12 および 0.8 %の D P A をグループ I I の基油中の基準配合物 I に添加することによって調製された潤滑油組成物である。

【0160】

比較例 D ~ I および試験例 6 ~ 13 を、潤滑油酸化試験を用いて評価した。結果を表 3 に示す。

【0161】

【表 3】

表3 潤滑油酸化試験

成分 重量%	比較例 D	試験例 6	比較例 E	試験例 7	試験例 8	比較例 F	試験例 9	試験例 10	試験例 11	試験例 12	比較例 G	試験例 13	比較例 H	比較例 I	比較例 J
DPA	0.8	0.8	-	0.8	0.8	-	0.8	0.8	0.8	0.8	-	0.8	-	0.8	0.8
化合物 3	-	1.0	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
化合物 4	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
化合物 5	-	-	-	1.0	1.0	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
化合物 6	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-
化合物 7	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-
化合物 8	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-
化合物 11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	1.0	-	-	-	-
化合物 12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	1.0	-	-
化合物 13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-
化合物 14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0
結果(時間)	24.6/25	32.2/41	15	33.2	40.6/44	20	28.7	34	23.5	29	13	28	8	15.9	12.8

【0162】

DPAおよび試験例6、8、12、13のそれぞれの化合物3、5、11、12の両方の組合せは、DPAまたは化合物3、5、11、12を単独で含有する比較例D、E、F、GおよびHよりも予想外に優れた抗酸化性能を示す。これは、ジフェニルアミンと組み合わせたアミジン化合物の相乗効果を示している。

【0163】

比較例IおよびJは、化合物13および14が試験例のように芳香族アミジンの代わり

10

20

30

40

50

に脂肪族アミジンであるという事実のために、良好な抗酸化性能を示さない。これは、カチオン（正電荷）による芳香環共役とより関連性がある。窒素がプロトンを受け入れてカチオンを形成すると、芳香環 π 結合系は、環化六員環よりもカチオンを良好に安定化させることができる。

【 0 1 6 4 】

潤滑油酸化試験 2

比較例 M は、0.8 重量%の D P A および 0.4 重量%のモリブデンコハク酸イミド (O L O A 1 7 5 0 5) をグループ I I の基油中の基準配合物 I に添加することによって調製された潤滑油組成物である。

【 0 1 6 5 】

10

試験例 1 4 は、1.0 重量%の化合物 5、0.8 重量%の D P A、および 0.4 重量%のモリブデンコハク酸イミドを、グループ I I の基油中の基準配合物 I に添加することによって調製された潤滑油組成物である。

【 0 1 6 6 】

試験例 1 5 は、1.0 重量%の化合物 6、0.8 重量%の D P A、および 0.4 重量%のモリブデンコハク酸イミドを、グループ I I の基油中の基準配合物 I に添加することによって調製された潤滑油組成物である。

【 0 1 6 7 】

試験例 1 6 は、1.0 重量%の化合物 7、0.8 重量%の D P A、および 0.4 重量%のモリブデンコハク酸イミドを、グループ I I の基油中の基準配合物 I に添加することによって調製された潤滑油組成物である。

20

【 0 1 6 8 】

試験例 1 7 は、1.0 重量%の化合物 8、0.8 重量%の D P A、および 0.4 重量%のモリブデンコハク酸イミドを、グループ I I の基油中の基準配合物 I に添加することによって調製された潤滑油組成物である。

【 0 1 6 9 】

試験例 1 8 は、1.0 重量%の化合物 9、0.8 重量%の D P A、および 0.4 重量%のモリブデンコハク酸イミドを、グループ I I の基油中の基準配合物 I に添加することによって調製された潤滑油組成物である。

【 0 1 7 0 】

30

試験例 1 9 は、1.0 重量%の化合物 1 0、0.8 重量%の D P A、および 0.4 重量%のモリブデンコハク酸イミド (M o l y) を、グループ I I の基油中の基準配合物 I に添加することによって調製された潤滑油組成物である。

【 0 1 7 1 】

比較例 M および試験例 1 4 ~ 1 9 を、潤滑油酸化試験で評価した。結果を表 4 に示す。

【 0 1 7 2 】

【表 4】

表 4

成分 重量%	比較例 M	試験例 14	試験例 15	試験例 16	試験例 17	試験例 18	試験例 19
DPA	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Moly	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
化合物5		1.0					
化合物6			1.0				
化合物7				1.0			
化合物8					1.0		
化合物9						1.0	
化合物10							1.0
結果 (時間)	4.0	56.8	5.7	59.6	5.7	66.3	67.8

10

【0173】

試験例5～10は、比較例Mよりも酸化試験において予想外に優れた性能を示す。これは、ジフェニルアミンおよびモリブデンコハク酸イミド酸化防止剤の両方と組み合わせた場合のアミジン化合物の相乗効果を示している。

【0174】

20

本明細書に開示された実施形態に対して様々な変更を施してもよいことが理解されるであろう。したがって、上記の説明は、限定的であると解釈されるべきではなく、単に好ましい実施形態の例示であるとして解釈されるべきである。例えば、本発明を実施するための最良の形態として上記で説明され、かつ実施された機能は、説明のみを目的とするものである。本発明の範囲および精神から逸脱することなく、他の構成および方法が当業者によって実施されてもよい。また、当業者は、添付の特許請求の範囲の精神および範囲内で他の変更を想定するであろう。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 1 0 N 40/25 (2006.01) C 1 0 N 40:25

(56)参考文献 特開 2 0 0 7 - 1 6 9 6 4 4 (J P , A)
特開 2 0 0 9 - 1 4 9 8 9 2 (J P , A)
特開平 0 1 - 1 6 5 6 3 4 (J P , A)
特表平 0 7 - 5 0 7 8 3 0 (J P , A)
米国特許第 0 6 3 0 6 8 0 2 (U S , B 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 1 0 M
C 1 0 N