

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-523862  
(P2009-523862A)

(43) 公表日 平成21年6月25日(2009.6.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C 1 O M 129/10</b> (2006.01)	C 1 O M 129/10	4 H 1 O 4
<b>C 1 O M 139/00</b> (2006.01)	C 1 O M 139/00	A
<b>C 1 O M 133/12</b> (2006.01)	C 1 O M 133/12	
<b>C 1 O M 101/02</b> (2006.01)	C 1 O M 101/02	
<b>C 1 O N 30/10</b> (2006.01)	C 1 O N 30:10	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-550533 (P2008-550533)	(71) 出願人	594066006 アルベマール・コーポレーション
(86) (22) 出願日	平成19年1月12日 (2007.1.12)		アメリカ合衆国ルイジアナ州70801パ トンルージュ・フロリダストリート451
(85) 翻訳文提出日	平成20年7月10日 (2008.7.10)	(74) 代理人	110000741 特許業務法人小田島特許事務所
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/060489	(72) 発明者	ガットー, ビンセント・ジエイ アメリカ合衆国ルイジアナ州70810パ トンルージュ・ファイブオークスドライブ 17639
(87) 国際公開番号	W02007/084854	(72) 発明者	エルナガー, ハツサン・ワイ アメリカ合衆国ルイジアナ州70810パ トンルージュ・バルラツシユドライブ14 47
(87) 国際公開日	平成19年7月26日 (2007.7.26)		
(31) 優先権主張番号	60/758, 754		
(32) 優先日	平成18年1月13日 (2006.1.13)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 潤滑油および潤滑油添加剤濃厚液組成物

(57) 【要約】

少なくとも1つのヒンダードフェノール系酸化防止剤、少なくとも1つのモノ - ホウ素化ヒンダードフェノール系酸化防止剤、少なくとも1つのジ - ホウ素化ヒンダードフェノール系酸化防止剤、および少なくとも1つのアルキル化ジフェニルアミンを含む、相乗的な酸化安定性を有する潤滑油組成物が開示されている。本発明は、少なくとも1つのヒンダードフェノール系酸化防止剤、少なくとも1つのモノ - ホウ素化ヒンダードフェノール系酸化防止剤、少なくとも1つのジ - ホウ素化ヒンダードフェノール系酸化防止剤、および少なくとも1つのアルキル化ジフェニルアミンを含む、添加時に相乗的な酸化安定性を潤滑油に賦与する潤滑油添加剤濃厚液組成物も提供する。更には、本発明の濃厚液組成物は、高濃度のヒンダードフェノール系酸化防止剤によっても粘度または潤滑剤溶解性に有害な影響を及ぼさずに製造され得る。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも 1 つのヒンダードフェノール系酸化防止剤、少なくとも 1 つのホウ素化ヒンダードフェノール系酸化防止剤、および少なくとも 1 つのアルキル化ジフェニルアミンを含む潤滑油組成物。

## 【請求項 2】

少なくとも 1 つのホウ素化ヒンダードフェノール系酸化防止剤が少なくとも 1 つのヒンダードフェノール系酸化防止剤から誘導される、請求項 1 に記載の潤滑油組成物。

## 【請求項 3】

少なくとも 1 つのホウ素化ヒンダードフェノール系酸化防止剤がモノ - およびジ - ホウ素化ヒンダードフェノール系酸化防止剤を含む、請求項 2 に記載の潤滑油組成物。

10

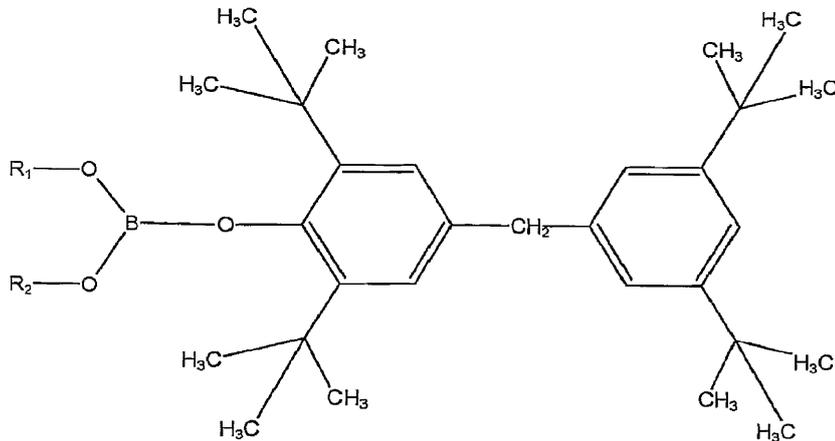
## 【請求項 4】

ヒンダードフェノール系酸化防止剤が 4, 4' - メチレンビス(2, 6 - ジ - tert - ブチルフェノール)である、請求項 3 に記載の潤滑油組成物。

## 【請求項 5】

モノ - ホウ素化ヒンダードフェノール系酸化防止剤が構造

## 【化 1】

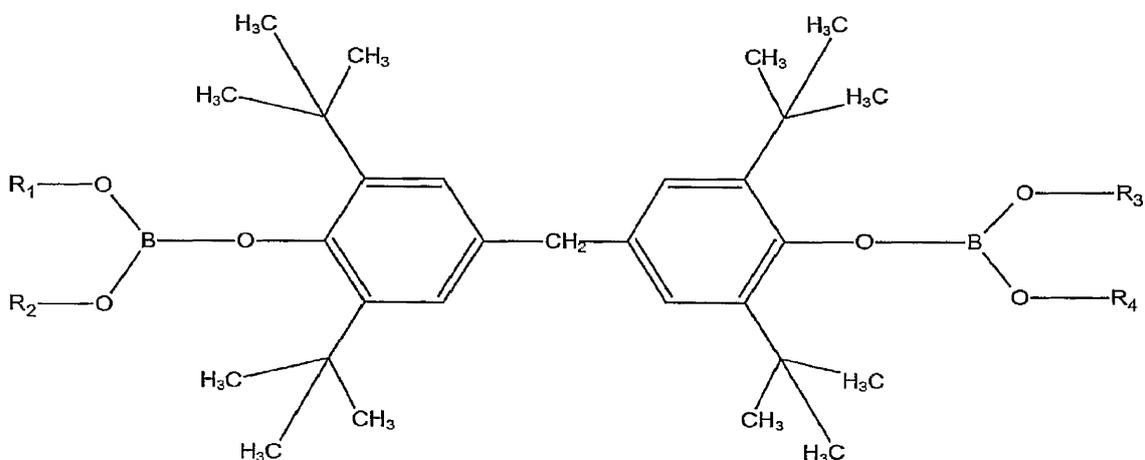


20

を有し、ならびにジ - ホウ素化ヒンダードフェノール系酸化防止剤が構造

30

## 【化 2】



40

を有し、

ここで、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、および  $R_4$  が線状、分岐状、および環状の  $C_1$  から  $C_8$  アルキル基からなる群から独立に選択される、請求項 4 に記載の潤滑油組成物。

## 【請求項 6】

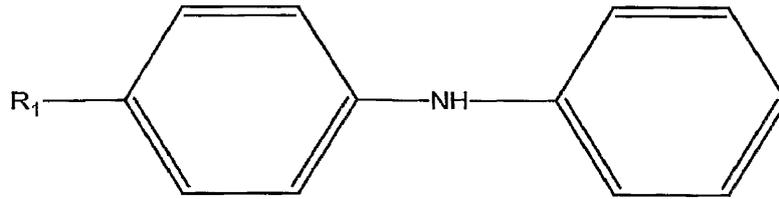
少なくとも 1 つのアルキル化ジフェニルアミンがモノ - およびジ - アルキル化ジフェニルアミンを含む、請求項 5 に記載の潤滑油組成物。

50

## 【請求項 7】

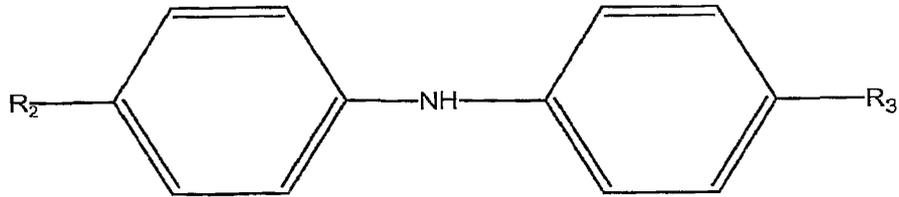
モノ - アルキル化ジフェニルアミンが構造

## 【化 3】



を有し、ならびにジ - アルキル化ジフェニルアミンが構造

## 【化 4】



を有し、

ここで、 $R_1$ 、 $R_2$ 、および  $R_3$  が線状、分岐状、および環状の  $C_4$  から  $C_{32}$  アルキル基からなる群から独立に選択される、請求項 6 に記載の潤滑油組成物。

## 【請求項 8】

モノ - およびジ - アルキル化ジフェニルアミンがノニル化ジフェニルアミン、オクチル化ジフェニルアミン、オクチル化ジフェニルアミンとスチレン化ジフェニルアミンの混合物、およびブチル化ジフェニルアミンとオクチル化ジフェニルアミンの混合物からなる群から選択される、請求項 7 に記載の潤滑油組成物。

## 【請求項 9】

4, 4' - メチレンビス(2, 6 - ジ - tert - ブチルフェノール)の濃度がヒンダードフェノール、ハウ素化ヒンダードフェノール、およびアルキル化ジフェニルアミンの全濃度の約 1 から約 40 重量パーセントの間にある、請求項 7 に記載の潤滑油組成物。

## 【請求項 10】

モノ - およびジ - ハウ素化ヒンダードフェノールの濃度がヒンダードフェノール、ハウ素化ヒンダードフェノール、およびアルキル化ジフェニルアミンの全濃度の約 10 から約 80 重量パーセントの間にある、請求項 9 に記載の潤滑油組成物。

## 【請求項 11】

モノ - ハウ素化ヒンダードフェノール：ジ - ハウ素化ヒンダードフェノールの比が約 1 : 1 から約 1 : 0.01 の間にある、請求項 10 に記載の潤滑油組成物。

## 【請求項 12】

アルキル化ジフェニルアミンの濃度がヒンダードフェノール、ハウ素化ヒンダードフェノール、およびアルキル化ジフェニルアミンの全濃度の約 10 から約 80 重量パーセントの間にある、請求項 11 に記載の潤滑油組成物。

## 【請求項 13】

少なくとも 1 つのヒンダードフェノール系酸化防止剤、少なくとも 1 つのハウ素化ヒンダードフェノール系酸化防止剤、および少なくとも 1 つのアルキル化ジフェニルアミンを含む、潤滑油添加剤濃厚液組成物。

## 【請求項 14】

少なくとも 1 つのハウ素化ヒンダードフェノール系酸化防止剤が少なくとも 1 つのヒンダードフェノール系酸化防止剤から誘導される、請求項 13 に記載の潤滑油添加剤濃厚液組成物。

## 【請求項 15】

少なくとも 1 つのハウ素化ヒンダードフェノール系酸化防止剤がモノ - およびジ - ハウ

10

20

30

40

50

素化ヒンダードフェノール系酸化防止剤を含む、請求項 1 4 に記載の潤滑油添加剤濃厚液組成物。

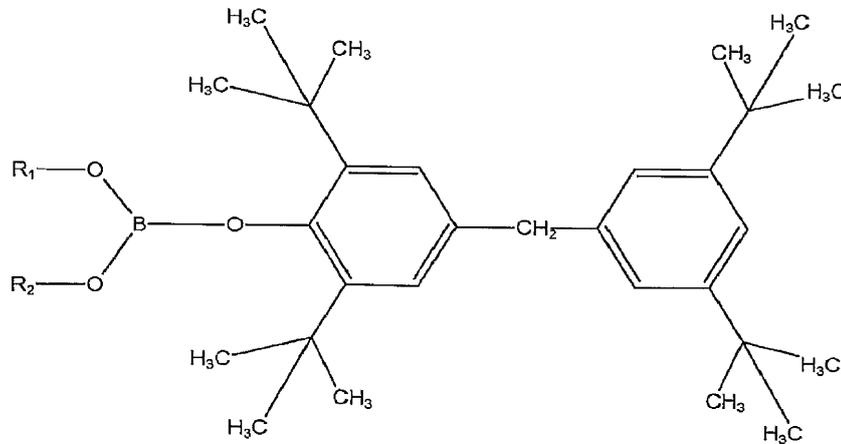
【請求項 1 6】

ヒンダードフェノール系酸化防止剤が 4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)である、請求項 1 5 に記載の潤滑油添加剤濃厚液組成物。

【請求項 1 7】

モノ-ホウ素化ヒンダードフェノール系酸化防止剤が構造

【化 5】

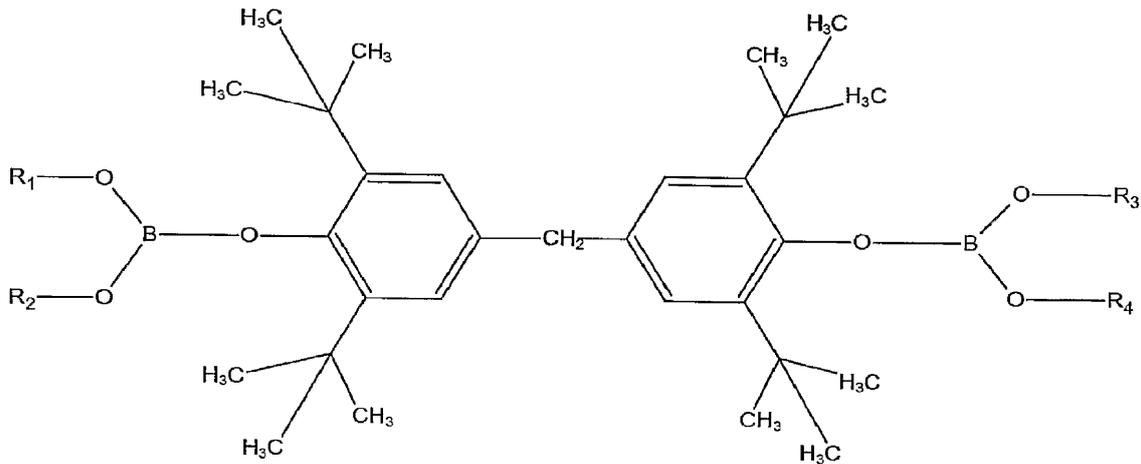


10

20

を有し、ならびにジ-ホウ素化ヒンダードフェノール系酸化防止剤が構造

【化 6】



30

40

を有し、

ここで、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、および  $R_4$  が線状、分岐状、および環状の  $C_1$  から  $C_8$  アルキル基からなる群から独立に選択される、請求項 1 6 に記載の潤滑油添加剤濃厚液組成物。

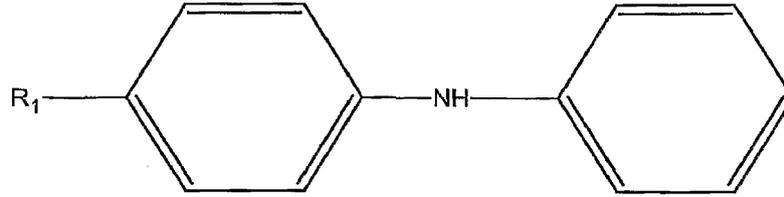
【請求項 1 8】

少なくとも 1 つのアルキル化ジフェニルアミンがモノ-およびジ-アルキル化ジフェニルアミンを含む、請求項 1 7 に記載の潤滑油添加剤濃厚液組成物。

【請求項 1 9】

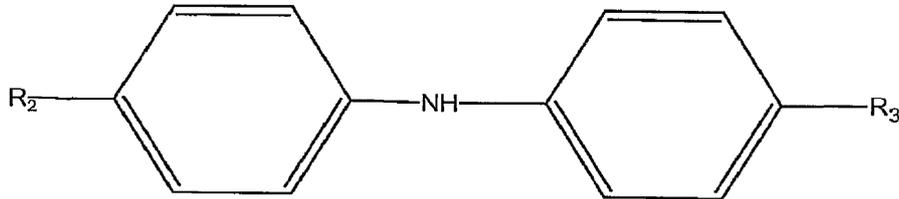
モノ-アルキル化ジフェニルアミンが構造

## 【化 7】



を有し、ならびにジ - アルキル化ジフェニルアミンが構造

## 【化 8】



10

を有し、

ここで、 $R_1$ 、 $R_2$ 、および $R_3$ が線状、分岐状、および環状の $C_4$ から $C_{32}$ アルキル基からなる群から独立に選択される、請求項 18 に記載の潤滑油添加剤濃厚液組成物。

## 【請求項 20】

モノ - およびジ - アルキル化ジフェニルアミンがノニル化ジフェニルアミン、オクチル化ジフェニルアミン、オクチル化ジフェニルアミンとスチレン化ジフェニルアミンの混合物、およびブチル化ジフェニルアミンとオクチル化ジフェニルアミンの混合物からなる群から選択される、請求項 19 に記載の潤滑油添加剤濃厚液組成物。

20

## 【請求項 21】

4, 4' - メチレンビス(2, 6 - ジ - tert - ブチルフェノール)の濃度がヒンダードフェノール、ホウ素化ヒンダードフェノール、およびアルキル化ジフェニルアミンの全濃度の約 1 から約 40 重量パーセントの間にある、請求項 19 に記載の潤滑油添加剤濃厚液組成物。

## 【請求項 22】

モノ - およびジ - ホウ素化ヒンダードフェノールの濃度がヒンダードフェノール、ホウ素化ヒンダードフェノール、およびアルキル化ジフェニルアミンの全濃度の約 10 から約 80 重量パーセントの間にある、請求項 21 に記載の潤滑油添加剤濃厚液組成物。

30

## 【請求項 23】

モノ - ホウ素化ヒンダードフェノール : ジ - ホウ素化ヒンダードフェノールの比が約 1 : 1 から約 1 : 0.01 の間にある、請求項 22 に記載の潤滑油添加剤濃厚液組成物。

## 【請求項 24】

アルキル化ジフェニルアミンの濃度がヒンダードフェノール、ホウ素化ヒンダードフェノール、およびアルキル化ジフェニルアミンの全濃度の約 10 から約 80 重量パーセントの間にある、請求項 23 に記載の潤滑油添加剤濃厚液組成物。

## 【請求項 25】

希釈剤オイルを更に含む、請求項 24 に記載の潤滑油添加剤濃厚液組成物。

40

## 【請求項 26】

希釈剤オイルの濃度が約 1 から約 80 重量 % の間にある、請求項 25 に記載の潤滑油添加剤濃厚液組成物。

## 【請求項 27】

少なくとも 1 つのヒンダードフェノール系酸化防止剤、少なくとも 1 つのホウ素化ヒンダードフェノール系酸化防止剤、および少なくとも 1 つのアルキル化ジフェニルアミンを含む、エンジンオイル組成物。

## 【請求項 28】

ヒンダードフェノール系酸化防止剤が 4, 4' - メチレンビス(2, 6 - ジ - tert

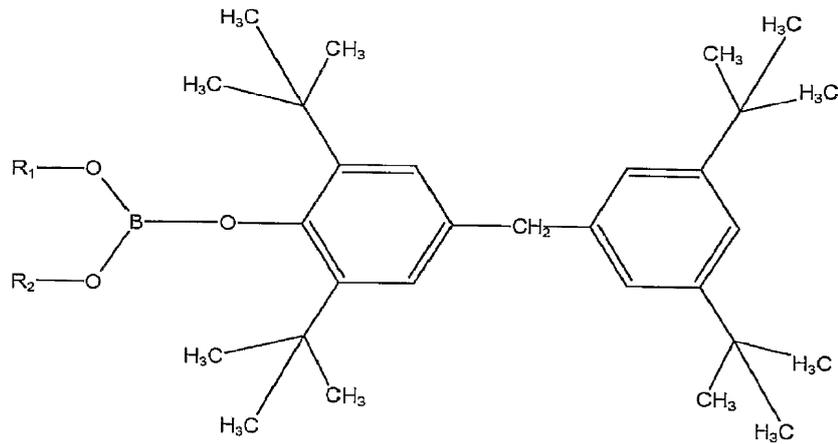
50

- ブチルフェノール) である、請求項 27 に記載のエンジンオイル組成物。

【請求項 29】

少なくとも 1 つのホウ素化ヒンダードフェノール系酸化防止剤が構造

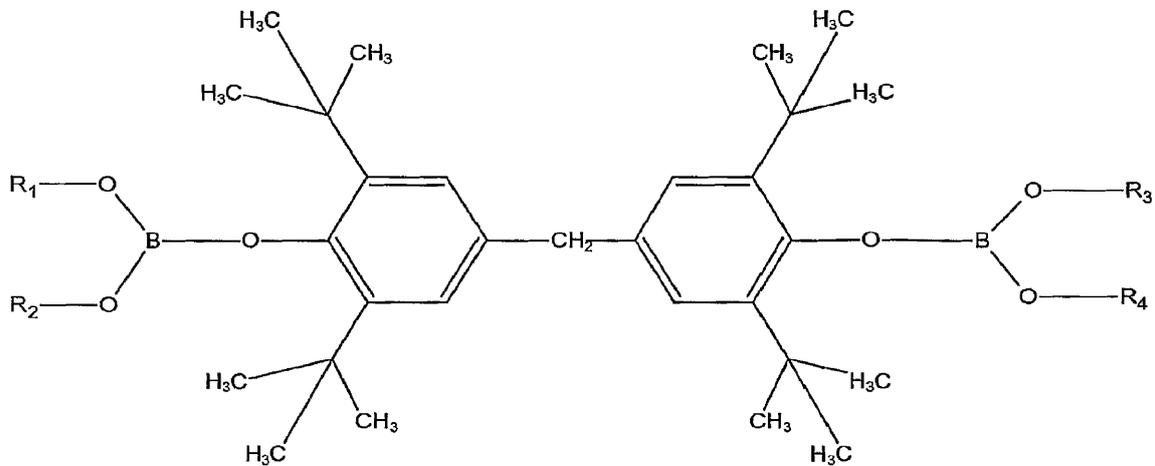
【化 9】



10

を有するモノ - ホウ素化ヒンダードフェノール系酸化防止剤と、構造

【化 10】



20

30

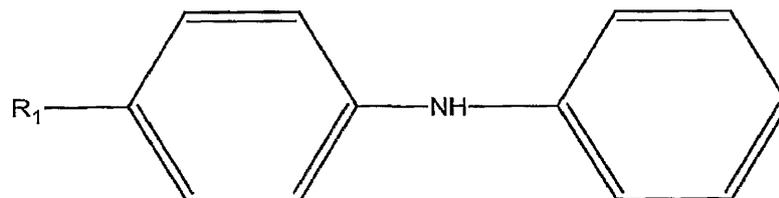
を有するジ - ホウ素化ヒンダードフェノール系酸化防止剤を含み、

ここで、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、および  $R_4$  が線状、分岐状、および環状の  $C_1$  から  $C_8$  アルキル基からなる群から独立に選択される、請求項 28 に記載のエンジンオイル組成物。

【請求項 30】

少なくとも 1 つのアルキル化ジフェニルアミンが構造

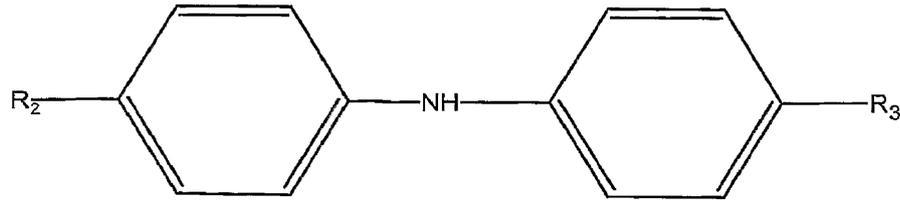
【化 11】



40

を有するモノ - アルキル化ジフェニルアミンと、構造

## 【化 1 2】



を有するジ - アルキル化ジフェニルアミンを含み、

ここで、 $R_1$ 、 $R_2$ 、および  $R_3$  が線状、分岐状、および環状の  $C_4$  から  $C_{32}$  アルキル基からなる群から独立に選択される、請求項 29 に記載のエンジンオイル組成物。

10

## 【請求項 3 1】

モノ - およびジ - アルキル化ジフェニルアミンがノニル化ジフェニルアミン、オクチル化ジフェニルアミン、オクチル化ジフェニルアミンとスチレン化ジフェニルアミンの混合物、およびブチル化ジフェニルアミンとオクチル化ジフェニルアミンの混合物からなる群から選択される、請求項 30 に記載の潤滑油組成物。

## 【請求項 3 2】

4, 4' - メチレンビス(2, 6 - ジ - tert - ブチルフェノール)の濃度がヒンダードフェノール、ホウ素化ヒンダードフェノール、およびアルキル化ジフェニルアミンの全濃度の約 1 から約 40 重量パーセントの間にあり、モノ - およびジ - ホウ素化ヒンダードフェノールの濃度がヒンダードフェノール、ホウ素化ヒンダードフェノール、およびアルキル化ジフェニルアミンの全濃度の約 10 から約 80 重量パーセントの間にあり、モノ - ホウ素化ヒンダードフェノール : ジ - ホウ素化ヒンダードフェノールの比が約 1 : 1 から約 1 : 0.01 の間にあり、ならびにアルキル化ジフェニルアミンの濃度がヒンダードフェノール、ホウ素化ヒンダードフェノール、およびアルキル化ジフェニルアミンの全濃度の約 10 から約 80 重量パーセントの間にある、請求項 31 に記載のエンジンオイル組成物。

20

## 【請求項 3 3】

エンジンオイルがガソリンエンジン、重作業用ディーゼルエンジン、天然ガスエンジン、船舶用エンジン、および鉄道車両用エンジンからなる群から選択されるエンジンの潤滑に使用される、請求項 32 に記載のエンジンオイル組成物。

30

## 【請求項 3 4】

少なくとも 1 つのヒンダードフェノール系酸化防止剤、少なくとも 1 つのホウ素化ヒンダードフェノール系酸化防止剤、および少なくとも 1 つのアルキル化ジフェニルアミンを含む、エンジンオイル添加剤濃厚液組成物。

## 【請求項 3 5】

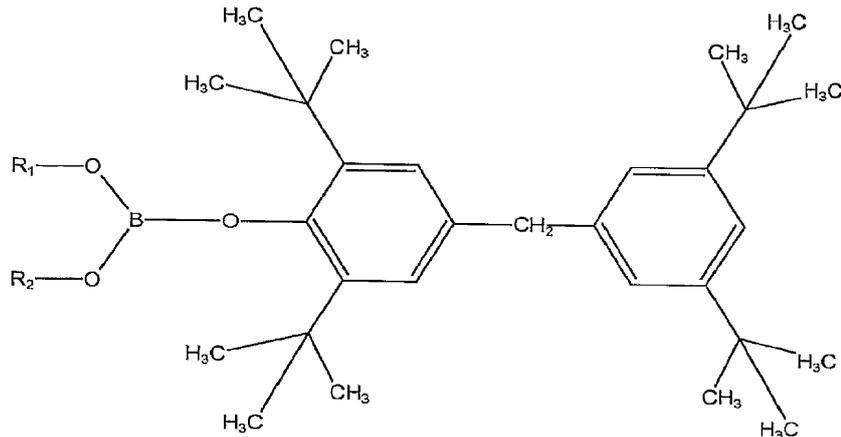
ヒンダードフェノール系酸化防止剤が 4, 4' - メチレンビス(2, 6 - ジ - tert - ブチルフェノール)である、請求項 34 に記載のエンジンオイル添加剤濃厚液組成物。

## 【請求項 3 6】

少なくとも 1 つのホウ素化ヒンダードフェノール系酸化防止剤が構造

40

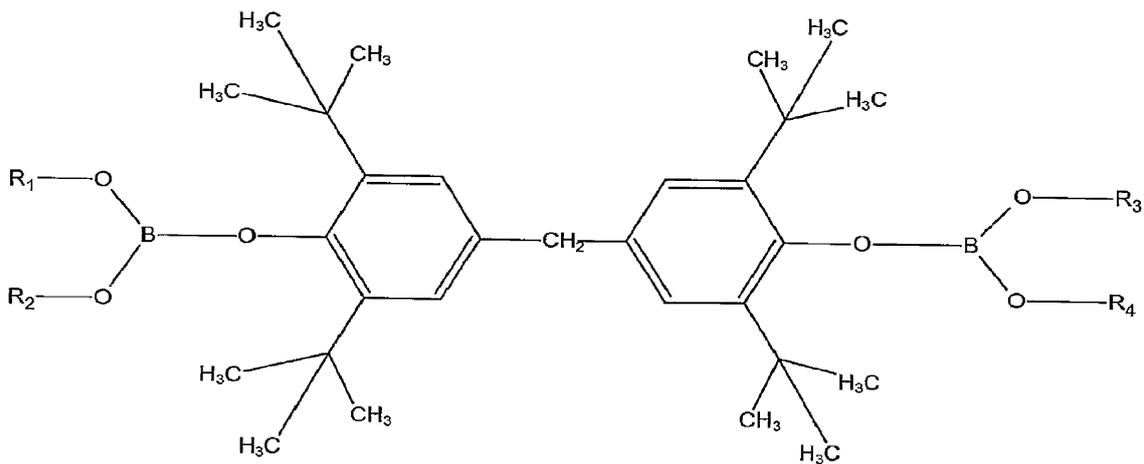
## 【化 1 3】



10

を有するモノ - ホウ素化ヒンダードフェノール系酸化防止剤と、構造

## 【化 1 4】



20

を有するジ - ホウ素化ヒンダードフェノール系酸化防止剤を含み、

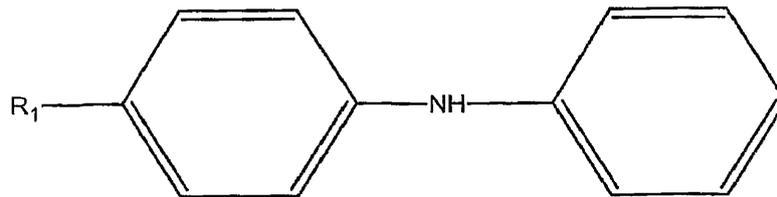
ここで、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、および  $R_4$  が線状、分岐状、および環状の  $C_1$  から  $C_8$  アルキル基からなる群から独立に選択される、請求項 35 に記載のエンジンオイル添加剤濃厚液組成物。

30

## 【請求項 37】

少なくとも 1 つのアルキル化ジフェニルアミンが構造

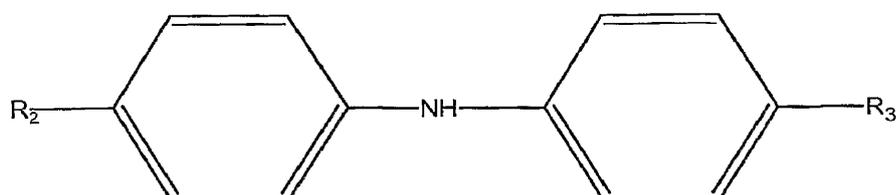
## 【化 1 5】



40

を有するモノ - アルキル化ジフェニルアミンと、構造

## 【化 1 6】



を有するジ - アルキル化ジフェニルアミンを含み、

50

ここで、 $R_1$ 、 $R_2$ 、および $R_3$ が線状、分岐状、および環状の $C_4$ から $C_{32}$ アルキル基からなる群から独立に選択される、請求項36に記載のエンジンオイル添加剤濃厚液組成物。

【請求項38】

モノ-およびジ-アルキル化ジフェニルアミンがノニル化ジフェニルアミン、オクチル化ジフェニルアミン、オクチル化ジフェニルアミンとスチレン化ジフェニルアミンの混合物、およびブチル化ジフェニルアミンとオクチル化ジフェニルアミンの混合物からなる群から選択される、請求項37に記載のエンジンオイル添加剤濃厚液組成物。

【請求項39】

4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)の濃度がヒンダードフェノール、ホウ素化ヒンダードフェノール、およびアルキル化ジフェニルアミンの全濃度の約1から約40重量パーセントの間にあり、モノ-およびジ-ホウ素化ヒンダードフェノールの濃度がヒンダードフェノール、ホウ素化ヒンダードフェノール、およびアルキル化ジフェニルアミンの全濃度の約10から約80重量パーセントの間にあり、モノ-ホウ素化ヒンダードフェノール：ジ-ホウ素化ヒンダードフェノールの比が約1：1から約1：0.01の間にあり、ならびにアルキル化ジフェニルアミンの濃度がヒンダードフェノール、ホウ素化ヒンダードフェノール、およびアルキル化ジフェニルアミンの全濃度の約10から約80重量パーセントの間にある、請求項38に記載のエンジンオイル添加剤濃厚液組成物。

10

【請求項40】

エンジンオイルがガソリンエンジン、重作業用ディーゼルエンジン、天然ガスエンジン、船舶用エンジン、および鉄道車両用エンジンからなる群から選択されるエンジンの潤滑に使用される、請求項39に記載のエンジンオイル添加剤濃厚液組成物。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は潤滑油組成物と潤滑油添加剤濃厚液組成物に関する。特に、本発明は、潤滑油組成物と潤滑油添加剤濃厚液組成物として有用な、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、ホウ素化ヒンダードフェノール系酸化防止剤、およびアルキル化ジフェニルアミンの組み合わせ物に関する。

30

【背景技術】

【0002】

2,6-ジ-tert-ブチルフェノール部分などを組み込んだ大分子のフェノール類を含む、ヒンダードフェノールおよびホウ素化ヒンダードフェノールは、当分野でよく知られている。例えば、(特許文献1)；(特許文献2)；(特許文献3)；(特許文献4)；(特許文献5)；(特許文献6)；(特許文献7)；(特許文献8)；(特許文献9)；(特許文献10)；(特許文献11)；(特許文献12)；(特許文献13)；および(特許文献14)の米国特許および外国特許を参照のこと。

【0003】

潤滑油配合物中のアルキル化アミンの酸化防止剤添加剤としての使用も当分野でよく知られている。例えば、(特許文献15)；(特許文献16)；(特許文献17)；(特許文献18)；(特許文献19)；および(特許文献20)の米国特許を参照のこと。

40

【0004】

【特許文献1】米国特許第4,927,553号

【特許文献2】米国特許第3,356,707号

【特許文献3】米国特許第3,509,054号

【特許文献4】米国特許第3,347,793号

【特許文献5】米国特許第3,014,061号

【特許文献6】米国特許第3,359,298号

【特許文献7】米国特許第2,813,830号

50

- 【特許文献 8】米国特許第 2, 4 6 2, 6 1 6 号  
 【特許文献 9】G B 8 6 4, 8 4 0  
 【特許文献 10】米国特許第 5, 6 9 8, 4 9 9 号  
 【特許文献 11】米国特許第 5, 2 5 2, 2 3 7 号  
 【特許文献 12】U S R E 3 2, 2 9 5 号  
 【特許文献 13】米国特許第 3, 2 1 1, 6 5 2 号  
 【特許文献 14】米国特許第 2, 8 0 7, 6 5 3 号  
 【特許文献 15】米国特許第 5, 6 2 0, 9 4 8 号  
 【特許文献 16】米国特許第 5, 5 9 5, 9 6 4 号  
 【特許文献 17】米国特許第 5, 5 6 9, 6 4 4 号  
 【特許文献 18】米国特許第 4, 8 5 7, 2 1 4 号  
 【特許文献 19】米国特許第 4, 4 5 5, 2 4 3 号  
 【特許文献 20】米国特許第 5, 7 5 9, 9 6 5 号  
 【発明の開示】

10

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、全般的には、少なくとも 1 つのヒンダードフェノール酸化防止剤、少なくとも 1 つのモノ - ホウ素化ヒンダードフェノール系酸化防止剤、少なくとも 1 つのジ - ホウ素化ヒンダードフェノール系酸化防止剤、および少なくとも 1 つのアルキル化ジフェニルアミンを含む、相乗的な酸化安定性を有する潤滑油組成物を提供する。本発明は、少なくとも 1 つのヒンダードフェノール系酸化防止剤、少なくとも 1 つのモノ - ホウ素化ヒンダードフェノール系酸化防止剤、少なくとも 1 つのジ - ホウ素化ヒンダードフェノール系酸化防止剤、および少なくとも 1 つのアルキル化ジフェニルアミンを含む、添加時に相乗的な酸化安定性を潤滑油に賦与する潤滑油添加剤濃厚液組成物も提供する。更には、本発明の濃厚液組成物は、高濃度のヒンダードフェノール系酸化防止剤によっても粘度または潤滑剤溶解性に有害な影響を及ぼさずに製造され得る。

20

【0006】

一つの好ましい態様においては、(a) 4, 4' - メチレンビス(2, 6 - ジ - tert - ブチルフェノール)、(b) 4, 4' - メチレンビス(2, 6 - ジ - tert - ブチルフェノール) - モノ - (ジ - アルキルオルトボレート)、(c) 4, 4' - メチレンビス(2, 6 - ジ - tert - ブチルフェノール) - ジ - (ジ - アルキルオルトボレート)、および (d) アルキル化ジフェニルアミンを含む潤滑油または潤滑油添加剤濃厚液組成物は、潤滑剤での使用に有効な酸化防止剤組み合わせ物である。

30

【発明を実施するための最良の形態】

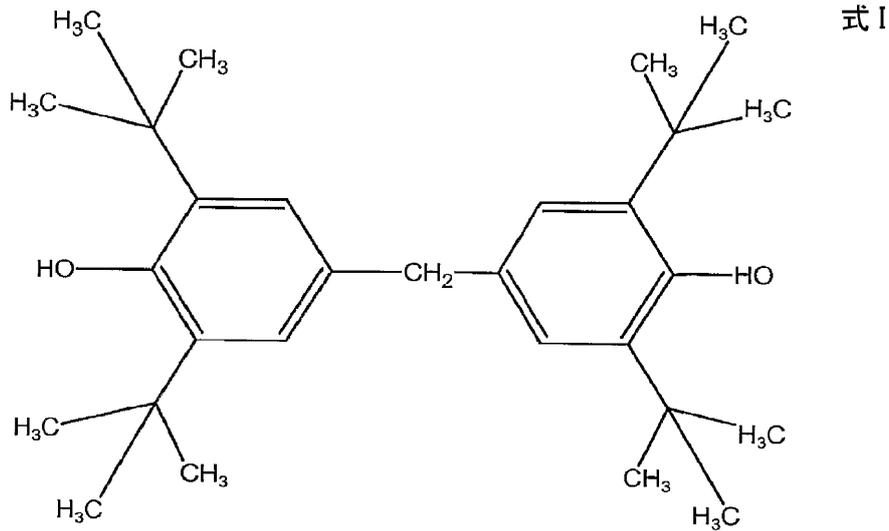
【0007】

本発明の組成物中での使用に好適なヒンダードフェノールは、2, 6 - ジ - tert - ブチルフェノール、2, 6 - ジ - tert - ブトキシフェノール、2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - カルボブトキシフェノール、および 3, 5 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルピバレートなどの部分を組み込んだフェノール類を含む。ALBEMARLE CORPORATION により商品名 ETHANOX 702 で市販されている好ましいヒンダードフェノールは、式 I

40

【0008】

## 【化 1】



10

## 【 0 0 0 9 】

の構造を有する、この明細書中ではこれ以降 MBDTBP と呼ばれる 4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)である。

## 【 0 0 1 0 】

20

本発明の組成物中に存在するヒンダードフェノールの量は、ヒンダードフェノール、ホウ素化ヒンダードフェノール、およびアルキル化ジフェニルアミンの全濃度の約 1 から約 40 重量パーセントの範囲にある。

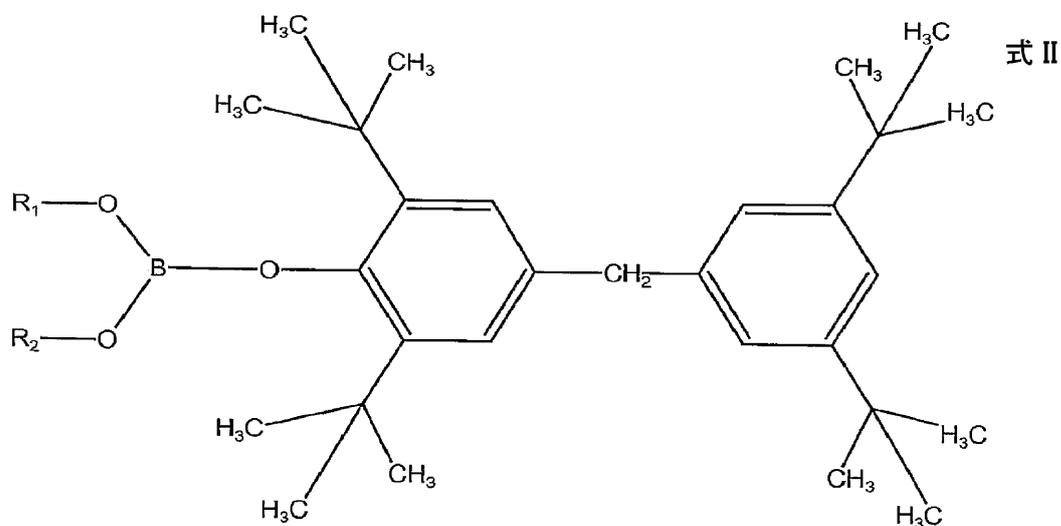
## 【 0 0 1 1 】

本発明の組成物中での使用に好適なモノ-およびジ-ホウ素化ヒンダードフェノールは、上述のようにトリ-アルキルオルトボレートとの反応によりヒンダードフェノールから誘導される。一つのこのような方法は、引用によりこの明細書中に全体で組み込まれている、米国特許第 4,927,553 号で開示されている。このように、好ましいモノ-およびジ-ホウ素化ヒンダードフェノールは、式 II および III

30

## 【 0 0 1 2 】

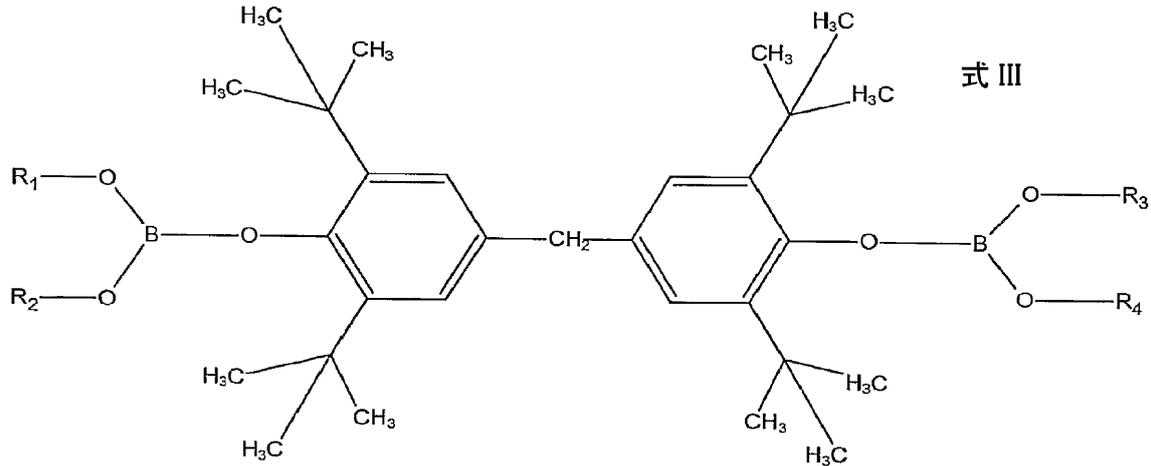
## 【化 2】



40

## 【 0 0 1 3 】

## 【化 3】



10

## 【 0 0 1 4 】

の構造を有し、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、および $R_4$ は、線状、分岐状、および環状の $C_1$ から $C_8$ アルキル基からなる群から独立に選択される。このような基の例は、限定ではないが、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソ-プロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、イソ-ブチル、*n*-ペンチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、2-メチル-2-ブチル、3-メチル-2-ブチル、イソペンチル、*n*-ヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、2-エチルブチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、3-メチル-2-ペンチル、4-メチル-2-ペンチル、3-メチル-3-ペンチル、3,3-ジメチルブチル、3,3-ジメチル-2-ブチル、2,3-ジメチル-2-ブチル、2-メチル-2-ヘキシル、2,2-ジメチル-3-ペンチル、2-ヘプチル、3-ヘプチル、2-メチル-3-ヘキシル、3-エチル-3-ペンチル、2,3-ジメチル-3-ペンチル、2,4-ジメチル-3-ペンチル、5-メチル-2-ヘキシル、4,4-ジメチル-2-ペンチル、5-メチルヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、イソ-オクチル、2-エチルヘキシル、2-プロピルペンチル、2-オクチル、3-オクチル、2,4,4-トリメチルペンチル、4-メチル-3-ヘプチル、および6-メチル-2-ヘプチルを含む。

20

30

## 【 0 0 1 5 】

本発明の組成物中に存在するモノ-およびジ-ホウ素化ヒンダードフェノールの総合計は、ヒンダードフェノール、ホウ素化ヒンダードフェノール、およびアルキル化ジフェニルアミンの全濃度の約10から約80重量パーセントの範囲にある。モノ-ホウ素化ヒンダードフェノール：ジ-ホウ素化ヒンダードフェノールの比は、約0.01：1から約1：0.01まで変わり得る。好ましい比は、約0.8：1から約1：0.01、更に好ましい比は約0.8：1から約1：0.8の範囲にある。

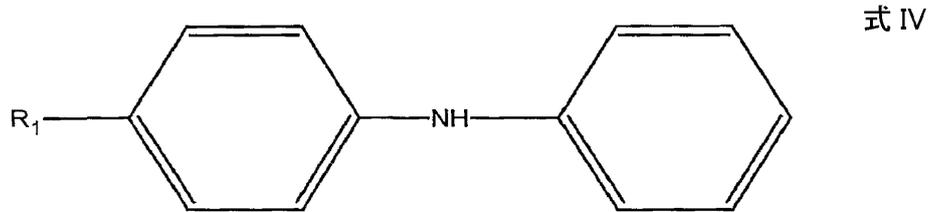
## 【 0 0 1 6 】

本発明の組成物での使用に好適なアルキル化ジフェニルアミンは、ジフェニルアミンからオレフィンとの反応により製造される。アルキル化ジフェニルアミンを製造する一つの有用な方法は、引用によりこの明細書中に全体で組み込まれている、米国特許出願11/442,856 (Publication No. US-2006-0276677-A1) で述べられている。モノ-およびジ-アルキル化ジフェニルアミンは、両方とも単独で、もしくは組み合わせ物のいずれかで使用され得、式IVおよびV

40

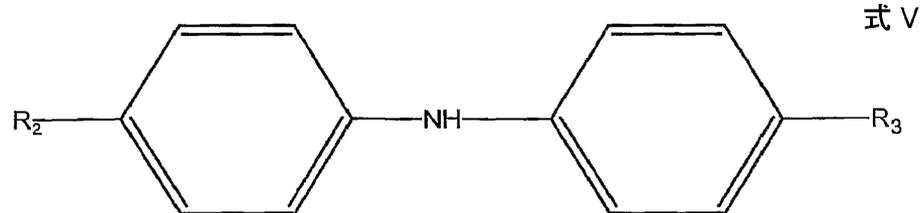
## 【 0 0 1 7 】

【化 4】



【 0 0 1 8 】

【化 5】



10

【 0 0 1 9 】

に示す構造を有する。ここで、 $R_1$ 、 $R_2$ 、および $R_3$ は、線状、分岐状、および環状の $C_4$ から $C_{32}$ のアルキル基からなる群から独立に選択される。このような基の例は、限定ではないが、線状アルファ-オレフィン、異性化アルファ-オレフィン、重合アルファ-オレフィン、プロピレンの低分子量オリゴマー、およびイソブチレンの低分子量オリゴマーから誘導されるアルキル基を含む。特定の例は、限定ではないがブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ジプロピル、トリプロピル、テトラプロピル、ペンタプロピル、ヘキサプロピル、ヘプタプロピル、オクタプロピル、ジイソブチル、トリイソブチル、テトライソブチル、ペンタイソブチル、ヘキサイソブチル、およびヘプタイソブチルを含む。

20

【 0 0 2 0 】

本発明の組成物中に存在するモノ-およびジ-アルキル化ジフェニルアミンの総合計は、ヒンダードフェノール、ホウ素化ヒンダードフェノール、およびアルキル化ジフェニルアミンの全濃度の約10から約80重量パーセントの範囲にある。モノ-：ジ-アルキル化ジフェニルアミンの比は、約0.01：1から約1：0.01まで変わり得る。

30

【 0 0 2 1 】

好ましいアルキル化ジフェニルアミンの例は、ノニル化ジフェニルアミン(NDPA)、オクチル化ジフェニルアミン、混合オクチル化/スチレン化ジフェニルアミン、および混合ブチル化/オクチル化ジフェニルアミンである。更には、アルキル化ジフェニルアミンの窒素含量が2.0から6.0重量%の範囲にあるということも好ましい。低レベルの窒素は、アルキル化ジフェニルアミンの有効性を希釈し、高レベルの窒素は、潤滑剤中でのアルキル化ジフェニルアミンの相溶性または潤滑剤の揮発性に悪影響を及ぼし得る。アルキル化ジフェニルアミンが液体または低融点固体であるということも好ましい。

【 0 0 2 2 】

潤滑油は、いかなるベースストックまたは基油(APIベースストック分類系による定義でグループI、グループII、グループIII、グループIVまたはグループVと区分される)でもあり得、もしくは主として芳香族系、ナフテン系、パラフィン系、ポリ-アルファ-オレフィンおよび/または合成エステルから構成される潤滑剤であり得る。更には、潤滑剤は、系が種々の用途での使用に許容可能なように更なる添加剤も含有し得る。これらの添加剤は、分散剤、洗浄剤、粘度指数改善剤、流動点降下剤、磨耗防止添加剤、極圧添加剤、摩擦変成剤、腐食防止剤、防錆剤、乳化剤、脱乳化剤、発泡防止剤、着色剤、シール膨潤剤、および更なる酸化防止剤を含む。

40

【 0 0 2 3 】

本発明は、乗用車エンジンオイル、重作業用ジーゼルオイル、中速ジーゼルオイル、鉄道車両用オイル、船舶用エンジンオイル、天然ガスエンジンオイル、2サイクルエンジン

50

オイル、スチームタービンオイル、ガスタービンオイル、複合サイクルタービンオイル、R & Oオイル、工業用ギアオイル、自動車ギアオイル、コンプレッサオイル、手動トランスミッション液、自動トランスミッション液、ベッド滑り面オイル、焼き入れオイル、フラッシングオイルおよび作動液において有用であり得る。好ましい用途はエンジンオイルにおける用途である。最も好ましい用途は、1000ppm未満のリン含量を特徴とする低リンエンジンオイルにおけるものである。

【0024】

潤滑油添加剤濃厚液は希釈剤オイルを含有し得るか、もしくは含有し得ない。希釈剤オイルを使用する場合には、希釈剤オイルは、通常、濃厚液の1と80重量%の間で存在する。

10

【0025】

通常、完全配合のオイルに添加されるヒンダードフェノール、ホウ素化ヒンダードフェノール、およびアルキル化ジフェニルアミンの全量は、最終使用用途に依存する。例えば、タービンオイルにおいては、オイルに添加されるヒンダードフェノール、ホウ素化ヒンダードフェノール、およびアルキル化ジフェニルアミンの全量は、約0.05と約1.0重量%の間の範囲にある。対照的に、エンジンオイルにおいては、オイルに添加されるヒンダードフェノール、ホウ素化ヒンダードフェノール、およびアルキル化ジフェニルアミンの全量は、約0.2と約2.0重量%の間の範囲にある。極低リンエンジンオイルにおいては、ヒンダードフェノール、ホウ素化ヒンダードフェノール、およびアルキル化ジフェニルアミンの全量は3.0重量%以上に接近し得る。

20

【0026】

本発明による潤滑油添加剤濃厚液の例は次の通りである。

- (a) 4,4-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)@10重量% ;
- (b) 4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)モノ-(ジ-s ec-ブチルオルトボレート)および4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)ジ-(ジ-s ec-ブチルオルトボレート)@40重量% ;
- (c) ジノニルジフェニルアミンおよびモノニルジフェニルアミン@10重量% ; および
- (d) パラフィン系希釈剤オイル@40重量%。

30

【0027】

本発明による低リンエンジンオイルの例は次の通りである。

- (a) 4,4-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)@0.5重量% ;
- (b) 4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)モノ-(ジ-s ec-ブチルオルトボレート)および4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)ジ-(ジ-s ec-ブチルオルトボレート)@1.0重量% ;
- (c) ジノニルジフェニルアミンおよびモノニルジフェニルアミン@0.75重量% ;
- (d) 分散剤濃厚液@4.8重量% ;
- (e) 過塩基性カルシウム洗浄剤濃厚液@1.8重量% ;
- (f) 中性カルシウム洗浄剤濃厚液@0.5重量% ;
- (g) 亜鉛ジアルキルジチオホスフェート@0.6重量% ;
- (h) 流動点降下剤@0.1重量% ;
- (i) 粘度指数改善剤濃厚液@8.0重量% ;
- (j) 有機摩擦変成剤@0.5重量% ; および
- (k) パラフィン系潤滑油@81.45重量%。

40

【実施例】

【0028】

実施例1：高温におけるオイル増稠および酸化

次の材料をブレンドすることにより、乗用車エンジンオイルブレンドを本発明によ

50

り製造した。

(a) 4.92重量%の無灰分散剤；

(b) 1.85重量%のカルシウム含有過塩基性洗浄剤；0.51重量%のカルシウム含有中性洗浄剤；

(c) 0.62重量%の二級亜鉛ジアルキルジチオホスフェート；および

(d) 92.1重量%の150NグループII基油。

このエンジンオイルブレンドに表1に示す構成成分を添加した。

【0029】

【表1】

表1. 例A.1-A.5のエンジンオイルの構成成分

10

エンジン オイル 実験番号	例の タイプ	ブレンド (重量%)	MBTBP (重量%)	NDPA (重量%)	BMDTBP (重量%)	G2BO (重量%)	合計 (重量%)
A.1	比較例	96.00		1.5		2.5	100.00
A.2	比較例	96.00			2.27	1.73	100.00
A.3	比較例	96.00	1.5			2.5	100.00
A.4	比較例	96.00	0.75	0.75		2.5	100.00
A.5	本発明	96.00		0.75	1.13	2.12	100.00

MBDTBP=4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)

BMBDTBP=ホウ素化4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)；

モノ-:ジ-の比=0.85:1

NDPA=ノニル化ジフェニルアミン

G2BO=150NグループII基油

20

【0030】

これらの完成エンジンオイルの酸化安定性をバルクオイル酸化試験で評価した。各オイル(300mL)をナフテン酸鉄酸化触媒で処理して、110ppmの鉄を完成オイルに供給した。このオイルをブロックヒーター中150℃で加熱し、10リットル/時の乾燥酸素をオイル中にパブリングした。酸化されたオイルの試料を24、48、72、96、および100時間で取り出した。各試料の動粘度を40℃で測定した。新しいオイルに対する酸化されたオイルのパーセント粘度増加を計算した。パーセント粘度増加の結果を表2に示す。

30

【0031】

【表2】

表2. バルクオイル酸化試験における完成オイルA.1-A.5のパーセント粘度増加

		0時間	24時間	48時間	72時間	96時間	100時間
比較例	A.1	0	1.9	57.4	211.2	514.3	585.2
比較例	A.2	0.0	3.0	8.9	74.0	266.9	330.9
比較例	A.3	0.0	34.4	199.6	576.7	TVTM	TVTN
比較例	A.4	0.0	0.6	69.5	249.4	671.4	776.7
本発明	A.5	0.0	1.3	2.8	3.9	4.7	5.3

TVTM: 粘稠過ぎて測定できない。

40

【0032】

高パーセントの粘度増加は潤滑剤の増加した酸化および劣化の尺度である。TVTMという表示は潤滑剤の激しい劣化を示す。これらの結果は、他の例(A.I-A.4)と比較して、例A.5における本発明の酸化防止剤組み合わせ物が卓越した酸化保護をもたらすということを明白に示す。4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、ホウ素化4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、およびノニル化ジフェニルアミンの組み合わせ物を含む酸化防止剤系は劣っ

50

た酸化制御を示し、BMDTBPとNDPAを含有する系は卓越した酸化制御を示す。

【0033】

実施例2：熱-酸化エンジンオイルシミュレーション試験、TEOST MHT-4 (ASTM D-7907)

熱-酸化エンジンオイルシミュレーション試験、TEOST MHT-4での堆積物形成傾向について、実施例1のA1からA5までの乗用車エンジンオイルを評価した。ASTM D-7907およびメーカーの推奨によってこの試験を行った。TEOST試験においては、新しい乗用車モーターオイルをオイルフィード管から加熱した巻き線型デポジッターロードに導入する。オイルの薄膜をロードで均一に下方に移動し、オイル流出点で捕集する。回収されたオイルを循環し、プレジジョンポンプ経由でデポジッターロードに戻す。試験の終了時、デポジッターロード組み立て体を分解し、堆積物をデポジッターロードの重量増加により求め、ミリグラム(mg)で示す。高レベルの堆積物は試験潤滑剤における劣った酸化保護を示すものである。あるいは、極めて低いレベルの堆積物は試験潤滑剤における良好な酸化保護を示す。堆積物の結果を表3に示す。

10

【0034】

【表3】

表3. 完成オイルA.1-A.5に対するTEOST堆積物

	ID	堆積物(mg) ラン#1	堆積物(mg) ラン#2
比較例	A.1	49.3	49.9
比較例	A.2	65.8	78.1
比較例	A.3	26.0	
比較例	A.4	13.6	
本発明	A.5	47.6	38.5

20

TVTM：粘稠過ぎて測定できない。

【0035】

NDPAおよびMBDTBPを含有するエンジンオイルA.4がTEOST MHT-4において優れた堆積物制御の結果をもたらすということが特記される。しかしながら、この同一のオイルは、高温でのオイル増稠試験で極めて劣った粘度制御を与えた。あるいは、本発明の例A.5におけるホウ素化合物MBDTBPおよびNDPAの組み合わせ物は、高温でのオイル増稠試験で中程度レベルの堆積物と、一方では優れた粘度制御を与えた。本発明の例A.5で使用されるMBDTBP試料は、4.7重量%の4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)を含有するものであった。このように、高温でのオイル増稠の有効な制御およびTEOST MHT-4試験における堆積物制御に対しては、MBDTBP、MBDTBP、およびNDPAを含有するエンジンオイルを有することが望ましい。改善された堆積物制御のためには、MBDTBPおよびNDPAのレベルを最大とすることが好ましい。あるいは、改善されたオイル増稠制御には、MBDTBPおよびNDPAのレベルを最大とすることが好ましい。

30

40

【0036】

本発明の組成物および方法を好ましい態様の形で述べたが、本発明の概念および範囲を逸脱することなく、変形が組成物、方法および/または工程に適用され得、ならびにこの明細書で述べた方法の段階または段階のシーケンスにおいて適用され得る。特に、化学的および生理学的の両面で関連するしかるべき試剤がこの明細書で述べた試剤に置き換えられ、同一もしくは類似の結果が達成され得るということは明白である。当分野の熟練者には明白なすべてのこのような類似の置換および改変は、本発明の範囲および概念内にあるとみなされる。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2007/060489
---

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C10M157/10 ADD. C10N60/14 C10N40/25 C10N30/10		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C10M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/147116 A1 (CARRICK VIRGINIA A [US] ET AL) 10 October 2002 (2002-10-10)	1, 2, 6-8, 13, 14, 18-20, 30, 31, 34, 37, 38
Y	paragraphs [0038] - [0047], [0179]; claims; example 2	3-5, 9-12, 15-17, 31-33, 35, 36, 39, 40
	----- -/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  22 May 2007	Date of mailing of the international search report  04/06/2007	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Bertrand, Samuel	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2007/060489
---

G(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 089 844 A1 (ETHYL CORP [US]) 28 September 1983 (1983-09-28)  the whole document	3-5, 9-12, 15-17, 31-33, 35,36, 39,40
A	US 5 595 964 A (BARDASZ EWA A [US]) 21 January 1997 (1997-01-21) cited in the application the whole document	1-40

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2007/060489

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002147116	A1	10-10-2002	NONE	
EP 0089844	A1	28-09-1983	DE 3361381 D1 JP 58213082 A	16-01-1986 10-12-1983
US 5595964	A	21-01-1997	AU 689847 B2 AU 1499395 A CA 2145239 A1 DE 69533096 D1 DE 69533096 T2 EP 0673991 A1 JP 7258671 A	09-04-1998 05-10-1995 25-09-1995 08-07-2004 02-06-2005 27-09-1995 09-10-1995

## フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
C 1 0 N 40/25 (2006.01) C 1 0 N 40:25

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 モール, ウィリアム・イー

アメリカ合衆国ルイジアナ州 7 0 8 1 5 バトンルージュ・ブーアヒーズドライブ 7 9 7

Fターム(参考) 4H104 BA07A BB05C BB31A BE07C BJ05C DA02A LA05 PA41 PA42 PA44