

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6226967号
(P6226967)

(45) 発行日 平成29年11月8日(2017.11.8)

(24) 登録日 平成29年10月20日(2017.10.20)

(51) Int.Cl.

F 1

C 1 OM 161/00	(2006.01)	C 1 OM 161/00
C 1 OM 167/00	(2006.01)	C 1 OM 167/00
C 1 OM 145/14	(2006.01)	C 1 OM 145/14
C 1 OM 139/00	(2006.01)	C 1 OM 139/00
C 1 OM 135/18	(2006.01)	C 1 OM 135/18

Z

請求項の数 14 (全 42 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-515504 (P2015-515504)
(86) (22) 出願日	平成25年6月5日(2013.6.5)
(65) 公表番号	特表2015-518912 (P2015-518912A)
(43) 公表日	平成27年7月6日(2015.7.6)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2013/061529
(87) 國際公開番号	W02013/182581
(87) 國際公開日	平成25年12月12日(2013.12.12)
審査請求日	平成28年1月29日(2016.1.29)
(31) 優先権主張番号	61/656,111
(32) 優先日	平成24年6月6日(2012.6.6)
(33) 優先権主張国	米国(US)
(31) 優先権主張番号	12171229.3
(32) 優先日	平成24年6月8日(2012.6.8)
(33) 優先権主張国	欧洲特許庁(EP)

(73) 特許権者	513077173 ヴァンダービルト ケミカルズ、エルエル シー
	アメリカ合衆国、コネチカット O 685 6、ノアワード、ワインフィールド ス トリート 30
(74) 代理人	100069431 弁理士 和田 成則
(74) 代理人	100154335 弁理士 小松 秀彦
(72) 発明者	バルテルス、トルステン ドイツ連邦共和国、ヴァイゼンハイム 6 7256、カルミットストラッセ 13 b

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】燃費効率がよい潤滑油

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基油と、添加剤とを含む潤滑組成物であって、添加剤は、

(A) 4.2 重量 % の 1 種または複数のポリアルキル(メタ)アクリレートで、モノマー単位で

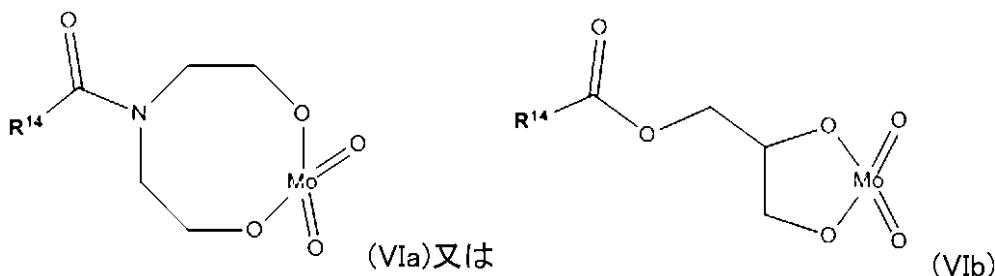
(a) 1.3 重量 % の 1 種または複数のメタクリル酸アルキルのアルキル基の炭素数が 1 ~ 5 のメタクリレート化合物、

(b) 8.4 重量 % の 1 種または複数のメタクリル酸アルキルのアルキル基の炭素数が 6 ~ 15 のメタクリレート化合物、

(c) 3 重量 % の少なくとも 1 種の N - 分散性モノマー、
を含み、成分 (a) ~ (c) が合計で 100 重量 % である、

(B) 500 ~ 1000 ppm のモリブデンを供給する 1 種または複数の有機モリブデン化合物で、前記有機モリブデン化合物は、1 モルの脂肪油、1.0 ~ 2.5 モルのジエタノールアミンおよび複合体の重量に対して 0.1 ~ 1.2.0 % のモリブデンを生成するのに十分なモリブデン源の高温での反応生成物で式 (VIa) または (VIb)

10



(式中、 $R^{1\sim 4}$ は脂肪油残基を表す) を有する少なくともいくつかの化合物 (d) とジアルキルジチオカルバミン酸モリブデン (e) とを含む、

10

(C) 150 ~ 500 ppm のリンを供給するリン化合物で、該リン化合物は、亜鉛ジアルキルジチオリン酸 (ZDDP) 化合物を含む 1 種または複数の ZDDP 成分から選択される、

(D) 0.3 重量% ~ 6 重量% の酸化防止剤系で、

(i) 0.1 重量% ~ 2.0 重量% のアルキル化ジフェニルアミン、

(ii) 0.1 重量% ~ 2.0 重量% のイソオクチル - 3 - (3,5 -ジ - t e r t - プチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート、および

(iii) 0.1 重量% ~ 2.0 重量% のメチレンビスジブチルジチオカルバメートを含む、

を含み、成分 (A) および (D) のそれぞれの重量パーセントは潤滑組成物の全成分の重量パーセントの合計に対するものである潤滑組成物。

20

【請求項 2】

成分 (B)、(C) 及び (D) の合計が、潤滑組成物中の全成分の重量% の合計の 3.95 重量% である、請求項 1 に記載の潤滑剤組成物。

【請求項 3】

前記潤滑剤組成物は、1 種または複数の

(E) 3.0 重量% の分散剤、

(F) 2.0 重量% の金属清浄剤、

(G) 0 重量% ~ 3.0 重量% の腐食防止剤、

(H) 0.3 重量% の流動点降下剤、

30

をさらに含み、

成分 (E) ~ (H) のそれぞれの重量パーセントは、潤滑組成物の全成分の重量パーセントの合計に対するものであり、

成分 (B)、(C)、(D) および (G) の合計は、潤滑組成物の全成分の重量% の合計の 3.95 重量% である請求項 1 に記載の潤滑組成物。

【請求項 4】

N - 分散剤モノマー (c) が、

N - ビニル性モノマー、(メタ) アクリル酸エステル、(メタ) アクリル酸アミド、(メタ) アクリル酸イミドからなる群、

式 (IV) のモノマー

40



(式中、 $R^{1\sim 0}$ 、 $R^{1\sim 1}$ および $R^{1\sim 2}$ は、独立して、H、または 1 ~ 5 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分枝のアルキル基であり、 $R^{1\sim 3}$ は、X = O または X = NH であり、Y が (=O) または (=NR^{1~5}) である、基 C (Y) X - R^{1~4} のいずれかであり、

式中、 $R^{1\sim 5}$ は、1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキル基、またはアリール基であり、

$R^{1\sim 4}$ は、基 - NR^{1~6} R^{1~7} (式中、 $R^{1\sim 6}$ および $R^{1\sim 7}$ は、独立して、H、または

50

1～8個の炭素原子を有する直鎖もしくは分枝のアルキル基を表すか、あるいはR^{1～6}およびR^{1～7}は、これらが結合している窒素と一緒にになって、窒素、酸素または硫黄からなる群から選ばれる1個または複数のヘテロ原子を場合によって含有する4～8員の飽和または不飽和の環を形成し、前記環は、アルキルまたはアリール基でさらに置換されていてもよい)で置換されている1～20個の炭素原子を有する直鎖もしくは分枝のアルキル基を表すか、または

R^{1～3}は、基N R^{1～8} R^{1～9}(式中、R^{1～8}およびR^{1～9}は、これらが結合している窒素と一緒にになって、窒素、酸素または硫黄からなる群から選ばれるヘテロ原子との二重結合を形成する、環の一部としての少なくとも1個の炭素原子を含有する4～8員の飽和または不飽和の環を形成し、前記環は、アルキルまたはアリール基でさらに置換されていてもよい)である)

ビニル置換された窒素複素環式モノマー、N-ビニル-置換された窒素複素環式モノマー、ジアルキルアミノアルキルアクリレートおよびメタクリレートモノマー、ジアルキルアミノアルキルアクリルアミドおよびメタクリルアミドモノマー、N-第三級アルキルアクリルアミドおよび対応するメタクリルアミド、ビニル置換されているアミン、ならびにN-ビニルラクタムからなる群、

N-ビニルピロリジノンおよびN,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドからなる群、

から選択される、請求項1に記載の潤滑組成物。

【請求項5】

脂肪油残基が少なくとも22個の炭素原子を含有する高級脂肪酸のグリセリルエステルである、請求項1に記載の潤滑組成物。

【請求項6】

グリセリルエステルが、植物油および動物性油からなる群から選択される、請求項5に記載の潤滑組成物。

【請求項7】

グリセリルエステルが植物油であると、ココナツ、コーン、綿実、亜麻仁、ピーナッツ、ダイズまたはヒマワリ種由来であり、

グリセリルエステルが動物脂肪油であると、獸脂である、請求項6に記載の潤滑組成物。

【請求項8】

ベースオイルが、APIグループI、II、III、IVまたはVのオイルからなる群から選択される、請求項1に記載の潤滑組成物。

【請求項9】

1種または複数の有機モリブデン化合物として、化合物(d)および(e)の両方である請求項1に記載の潤滑剤組成物。

【請求項10】

金属清浄剤としてのスルホン酸カルシウム

分散剤としてのビス-スクシンイミド分散剤

流動点低下剤としてのポリ(メタ)アクリレート、および

腐食防止剤としてのトルトリアゾール

をさらに含む、請求項3に記載の潤滑剤組成物。

【請求項11】

標準および/または低温での燃費を提供するエンジンを潤滑する方法であって、請求項1から10のいずれか一項に記載の潤滑組成物でエンジンを潤滑することを含む、方法。

【請求項12】

低温は、33以下である請求項11に記載の方法。

【請求項13】

前記低温が20以下である、請求項12に記載の方法。

【請求項14】

10

20

30

40

50

請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の潤滑剤組成物を添加することによって銅腐食を減少させ、ター ボ チャージャー 堆積物を低下させるための方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃費およびター ボ チャージャー 関連堆積物の改善のために内燃機関内で使用するための、エンジンオイル潤滑剤組成物であって、完成油に 1 ~ 1000 ppm のモリブデンを供給する 1 種または複数のモリブデン含有化合物と、完成油に 25 ~ 650 ppm のリンを供給する 1 種または複数のリン含有化合物と、官能化されていてもいなくてもよい 1 種または複数のポリ(メタ)アクリレート(PAMA)粘度指数改善剤(VI改善剤)とを含む潤滑剤組成物に関する。さらに、本組成物は、燃費の改善が得られるように慎重にバランスをとった酸化防止剤系(antioxidant system)を含み、この酸化防止剤系は、アミン系酸化防止剤と、フェノール系酸化防止剤と、無灰系ジチオカルバメートとを含む。さらに、配合されたオイルは、従来のスクシンイミド分散剤の量を削減するために、PAMA VI改善剤に加えて、分散剤ポリ(メタ)アクリレートを含有してもよい。10

【背景技術】

【0002】

地球規模の経済的懸念および汚染への懸念は、現代のエンジンオイルがどのように配合されるかについて大きな影響を与えている。世界中で政府は、乗用車および商用車に対してより高い燃費を必要とする新たな規制を課している。現代のエンジンオイルはまた、汚染防止装置の有効性を保護するために、リンおよび硫黄のレベルの削減を必要とする新しい規格を満たさなければならない。地球規模の汚染への懸念に加えて、現代のエンジンオイルはまた、高い価格のガソリンおよびディーゼル燃料が消費者に与える影響を減らすために、前の世代のものよりもさらに燃費効率がよくなければならない。同時に、オイルの酸化、摩耗および腐食性能が損なわれてはならない。20

【0003】

エンジンオイルは、酸化防止剤、摩擦調整剤、分散剤および耐摩耗添加剤を配合することによって、車両の燃費、清浄度および摩耗を改善する。残念なことに、これらの添加剤の多くは、汚染防止装置のよごれの一因となる。これが生じた場合、車両は汚染防止装置の性能の悪化により高レベルの汚染を放出する。30

【0004】

ガソリンおよびディーゼルエンジンオイル中の高レベルのリン、硫黄および灰は、汚染防止装置の性能に悪い影響を与える可能性があることは、一般的に知られている。汚染防止装置の適切な性能に対して重要なのは、エンジンオイル中のリンのレベルばかりでなく、リン揮発性も重要である。リン揮発性は、汚染防止装置の性能に有意な悪影響を与える可能性がある。例えば、高レベルのリン揮発性を有するリン化合物は、低レベルのリン揮発性を有するリン化合物よりも、車両汚染防止装置の性能に対してより大きな影響を有することになる。新しいガソリンおよびディーゼルエンジンオイル規格により、エンジンオイルは、汚染防止装置を保護するために、低レベルのリン、硫黄および灰を含有しなければならない。残念なことに、エンジンを保護するためにエンジンオイル中に使用されている耐摩耗添加剤は、リンおよび硫黄を含有する。ガソリン動力エンジンおよび汚染防止機器に対する適切な摩耗保護を確実にするため、ガソリン動力車両に対する最新のエンジンオイル規格である GF - 5 は、600 ppm および 800 ppm のリンの範囲、ならびに少なくとも最小 79 % のリン揮発性の保持を定めている。40

【0005】

モリブデン添加剤がエンジン摩擦を低下させ、燃費を促進するために摩擦調整剤として機能することがオイル配合物の分野の当業者には周知である。しかし、高すぎるレベルのモリブデンは、腐食および堆積を引き起こす可能性があり、腐食および堆積は、過剰の摩耗およびエンジンライフの短縮につながる可能性がある。50

【0006】

低い高温高せん断粘度 (High Temperature High Shear (HTHS) 粘度) で配合されたエンジンオイルは、より薄い油膜を結果として生じるので、良好な燃費を促進することも当業界では周知である。しかし、薄い油膜で潤滑されるエンジンは、エンジンライフを短縮する過剰な摩耗を受けやすい。したがって本発明の別の態様は、燃費の改善、および良好な摩耗保護のためにも、薄膜形成のためのポリ(メタ)アクリレートV I改善剤を含有する完成油を配合することである。

【0007】

新たなより厳しい燃費規則を満たすため、相手方ブランド製造業者 (Original Equipment Manufacturers) (OEMs) は、ターボチャージャーを備えたより小さなエンジンを作っている。ターボチャージャーは高温で作動するので、ターボチャージャーは、コーティング関連の堆積物形成を促進することが当業界では周知である。したがって、本発明の別の態様は、モリブデンを多く含有するオイルに対する高温ターボチャージャー関連堆積物をより良く制御することである。

【0008】

これら地球規模の懸念に取り組むために、独自のオイル配合アプローチが、汚染用触媒にやさしい、燃費効率が極めてよいエンジンオイルを配合するために使用された。完全に配合されたオイルは、分散剤P A M A V I改善剤、燃費改善のための高モリブデンレベルおよび良好な触媒適合性のための低リンを含有する。

【0009】

さらに、配合されたオイルは、燃費の改善が得られるよう慎重にバランスをとった酸化防止剤系 (antioxidant system) を含有し、この酸化防止剤系は、アミン系酸化防止剤と、フェノール系酸化防止剤と、無灰系ジチオカルバメートとを含む。さらに、配合されたオイルは、従来のスクシンイミド分散剤の量を減少させるために、P A M A V I改善剤に加えて分散剤ポリ(メタ)アクリレートを含有し得る。

モーターオイルにおけるすす分散 (ピストン清浄度)、摩耗保護および摩擦調整に関する有利な特性は、N - ビニル化合物 (通常は、N - ビニルピロリドン) をP A M Aベースポリマー (特許文献1および2参照) にグラフトすることによって、従来のP A M A化学において確立することができる。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】ドイツ特許第1520696号明細書

【0011】

【特許文献2】国際公開第2006/007934号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

上に詳述されたアプローチは、燃料消費の削減をもたらす。しかし、燃料消費をさらに改善するための永久的要望が依然として存在する。

40

【0013】

本発明の目的は、低温、標準温度 (regular temperature) および/または高温においてより良い燃費を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明のさらなる目的は、簡易および安価な方式で調製することができる添加剤を提供することである。同時に、添加剤は、この目的のために新規の工場または複雑な工場の建設を必要とすることなく、工業的規模で生産可能であるべきである。

【課題を解決するための手段】

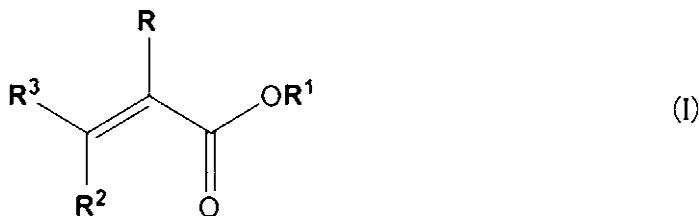
【0015】

本発明は、

50

(A) 1重量%～15重量%、好ましくは2重量%～8重量%の、以下のモノマー単位：

(a) 0～40重量%の1種または複数の式(I)のエチレン性不飽和エステル化合物
【化1】



10

(式中、

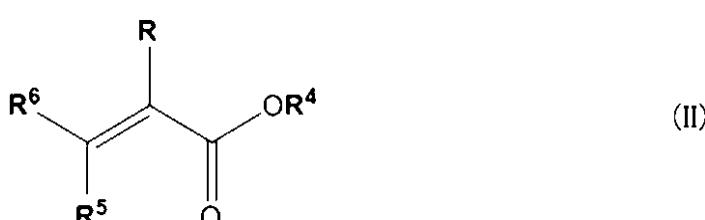
Rは、水素またはメチルであり、

R¹は、1～5個の炭素原子を有する、飽和もしくは不飽和の、直鎖もしくは分枝のアルキル基、または3～5個の炭素原子を有する、飽和もしくは不飽和のシクロアルキル基であり、

R²およびR³は、それぞれ独立して、水素、または式-COOOR'の基（式中、R'は、水素、または1～5個の炭素原子を有する、飽和もしくは不飽和の、直鎖もしくは分枝のアルキル基）である；

(b) 10～98重量%、好ましくは20～95重量%の1種または複数の式(II)のエチレン性不飽和エステル化合物
【化2】

20



(式中、

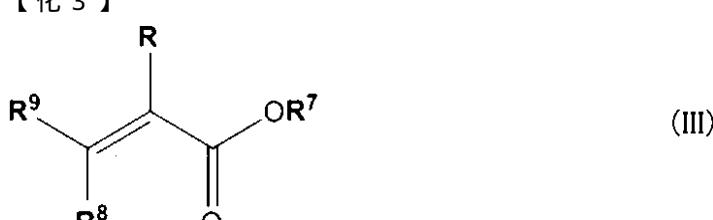
Rは、水素またはメチルであり、

R⁴は、6～15個の炭素原子を有する、飽和もしくは不飽和の、直鎖もしくは分枝のアルキル基、または6～15個の炭素原子を有する、飽和もしくは不飽和のシクロアルキル基であり、

R⁵およびR⁶は、それぞれ独立して、水素、または式-COOOR''の基（式中、R''は、水素、または6～15個の炭素原子を有する、飽和もしくは不飽和の、直鎖もしくは分枝のアルキル基）である；

(c) 0～30重量%、好ましくは5～20重量%の1種または複数の式(III)のエチレン性不飽和エステル化合物
【化3】

30



40

(式中、

Rは、水素またはメチルであり、

R⁷は、16～40個、好ましくは16～30個の炭素原子を有する、飽和もしくは不飽和の、直鎖もしくは分枝のアルキル基、または16～40個、好ましくは16～30個の炭素原子を有するシクロアルキル基であり、

R⁸およびR⁹は、それぞれ独立して、水素、または式-COOOR'''の基（式中、R

50

’’’は、水素、または16～40個、好ましくは16～30個の炭素原子を有する、飽和もしくは不飽和の、直鎖もしくは分枝のアルキル基)である);

(d) 0～30重量%のビニルモノマー;

(e) 2～10重量%の少なくとも1種のN-分散剤モノマー

を含み、成分(a)～(e)の合計が100重量%である、1種または複数のポリアルキル(メタ)アクリレート、

(B) 1 ppm～1000 ppm、好ましくは500～1000 ppmのMoが得られる量の1種または複数の有機モリブデン化合物;

(C) 25 ppm～650 ppm、好ましくは150～500 ppmのPが得られる量のリン化合物;

(D) (i) 約0.1重量%～2.0重量%、好ましくは約0.25重量%～1.25重量%、より好ましくは約0.5重量%～1.5重量%のアミン系酸化防止剤;

(ii) 約0.1重量%～2.0重量%、好ましくは約0.5重量%～1.5重量%、より好ましくは約0.75重量%～1.5重量%のフェノール系酸化防止剤;

(iii) 約0.1重量%～2.0重量%、好ましくは約0.25重量%～1.5重量%、より好ましくは約0.4重量%～1.0重量%、最も好ましくは約0.4重量%～0.9重量%の無灰系ジチオカルバメート

を含む酸化防止剤系(antioxidant system); および

(E) ベースオイル

を含む潤滑組成物であって、組成物の成分(A)～(D)を加えた合計が100重量%となる潤滑組成物に関する。

【0016】

この潤滑油組成物は、完成油に、燃費を改善し、銅腐食を減少させ、かつターボチャージャー堆積物を低下させる性質を付与する。

【0017】

したがって、本発明のさらなる目的は、低温、標準温度および/または高温での燃費を提供するためのエンジンを潤滑する方法であって、本発明による潤滑組成物でエンジンを潤滑することを含む方法を提供することである。

【0018】

本発明のさらなる目的は、燃費を改善するための方法であって、上述の潤滑剤組成物をオイルに加えることを含む方法を提供する。

【0019】

本発明のさらなる目的は、上述の潤滑剤組成物をオイルに加えることによって、銅腐食を減少させ、ターボチャージャー堆積物を低下させるための方法を提供することである。

【発明を実施するための形態】

【0020】

本発明の文脈において、「(メタ)アクリレート」という用語は、メタクリレートおよびアクリレート、およびこの2つの混合物を包含する。これらのモノマーは広く知られている。

【0021】

モノマー単位(a)は、成分(a)、(b)、(c)、(d)および(e)の総重量に対して、0～40重量%、好ましくは1～20重量%、より好ましくは5～20重量%の量で存在する。

【0022】

式(I)のモノマー単位(a)の非限定的例として、(メタ)アクリレート、フマレートおよびマレエート、好ましくは飽和アルコールから誘導される(メタ)アクリレート、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソ-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレートおよびペンチル(メタ)アクリレートなど(メチル(メタ)アクリレートおよび/またはnブチル(メタ)アクリレートが好ましい

10

20

30

40

50

) ; シクロアルキル(メタ)アクリレート、例えば、シクロペンチル(メタ)アクリレートなど；不飽和アルコールから誘導される(メタ)アクリレート、例えば、2-プロピニル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレートおよびビニル(メタ)アクリレートなどまたはジメチルフマレートが挙げられる。

【0023】

モノマー単位(b)は、成分(a)、(b)、(c)、(d)および(e)の総重量に対して、10~98重量%、好ましくは20~95重量%の量で存在する。

【0024】

式(II)のモノマー単位の非限定的例として、(メタ)アクリレート、フマレートおよびマレエート、好ましくは、飽和アルコールから誘導される(メタ)アクリレート、例えば、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、2-tert-ブチルヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、3-イソプロピルヘプチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、5-メチルウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、2-メチルドデシル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、5-メチルトリデシル(メタ)アクリレート、テトラデシル(メタ)アクリレート、ペンタデシル(メタ)アクリレートなど；不飽和アルコールから誘導される(メタ)アクリレート、例えば、オレイル(メタ)アクリレートなど；シクロアルキル(メタ)アクリレート、例えば、3-ビニルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレートなど；ならびに対応するフマレートおよびマレエートが挙げられる。

10

【0025】

好ましい実施形態では、モノマー(b)はC_{8~15}-アルキル(メタ)アクリレートであり、好ましくは市販のラウリル(メタ)アクリレート、またはC_{10~15}-アルキル(メタ)アクリレート画分である。より好ましくは、骨格モノマーはC_{8~15}-メタクリル酸アルキルであり、好ましくは市販のラウリルメタクリレートまたはC_{10~15}-メタクリル酸アルキル画分である。

20

【0026】

モノマー単位(c)は、成分(a)、(b)、(c)、(d)および(e)の総重量に対して、0~30重量%、好ましくは5~20重量%の量で存在する。

30

【0027】

式(III)のモノマー単位の非限定的例として、飽和アルコールから誘導される(メタ)アクリレート、例えば、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、2-メチルヘキサデシル(メタ)アクリレート、ヘプタデシル(メタ)アクリレート、5-イソプロピルヘプタデシル(メタ)アクリレート、4-tert-ブチルオクタデシル(メタ)アクリレート、5-エチルオクタデシル(メタ)アクリレート、3-イソプロピルオクタデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、ノナデシル(メタ)アクリレート、エイコシル(メタ)アクリレート、セチルエイコシル(メタ)アクリレート、ステアリルエイコシル(メタ)アクリレート、ドコシル(メタ)アクリレートおよび/またはエイコシルテトラトリアコンチル(メタ)アクリレートなど；シクロアルキル(メタ)アクリレート、例えば、2,4,5-トリ-tert-ブチル-3-ビニルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、2,3,4,5-テトラ-tert-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレートなど；オキシラニルメタクリレート、例えば、10,11-エポキシヘキサデシルメタクリレートなど；ならびに対応するフマレートおよびマレエートが挙げられる。

40

【0028】

モノマー(d)は、存在する場合、ビニル芳香族モノマー、例えばスチレンおよび置換スチレンなどであってよいが、他のビニルモノマーもまた使用することができる。置換スチレンは、ハロ-、アミノ-、アルコキシ-、カルボキシ-、ヒドロキシ-、スルホニル-またはヒドロカルビル-置換基を有するスチレンを含み、このヒドロカルビル基は、1

50

~12個の炭素原子および他の置換基を有する。ヒドロカルビル置換スチレンの例示として、アルファ-メチルスチレン、パラ-tert-ブチルスチレン、アルファ-エチルスチレン、およびパラ-低級アルコキシスチレンがある。2種以上のビニルモノマーの混合物を使用することができる。本発明によるとスチレンが好ましい。

【0029】

使用されるビニルモノマーの量は、成分(a)、(b)、(c)、(d)および(e)の総重量に対して、0~30重量%である。

【0030】

モノマー(e)は、それぞれが側鎖に分散部分を有する、N-ビニル性モノマー、(メタ)アクリルエステル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルイミドからなる群から選択される少なくとも1種のモノマーであり、式(IV)のN-分散剤モノマーであってよい。

【0031】

【化4】



(式中、

R¹⁰、R¹¹およびR¹²は、独立して、H、または1~5個の炭素原子を有する直鎖もしくは分枝のアルキル基であり、

R¹³は、X=OまたはX=NHであり、Yが(=O)または(=NR¹⁵)である、基C(Y)X-R¹⁴のいずれかであり、

R¹⁵は、1~8個の炭素原子を有するアルキル基、またはアリール基であり、

R¹⁴は、基-NR¹⁶R¹⁷(式中、R¹⁶およびR¹⁷は、独立して、H、または1~8個の炭素原子を有する直鎖もしくは分枝のアルキル基を表すか、あるいはR¹⁶およびR¹⁷は、これらが結合している窒素と一緒にになって、窒素、酸素または硫黄からなる群から選ばれる1個または複数のヘテロ原子を場合によって含有する4~8員の飽和または不飽和の環を形成し、前記環はアルキルまたはアリール基でさらに置換されていてもよい)で置換されている1~20個の炭素原子を有する直鎖もしくは分枝のアルキル基を表すか、またはR¹³は、基NR¹⁸R¹⁹(式中、R¹⁸およびR¹⁹は、これらが結合している窒素と一緒にになって、窒素、酸素または硫黄からなる群から選ばれるヘテロ原子との二重結合を形成する、環の一部としての少なくとも1個の炭素原子を含有する4~8員の飽和または不飽和の環を形成し、前記環は、アルキルまたはアリール基でさらに置換されていてもよい)である)。

【0032】

一実施形態では、R¹⁴は、H、または2~6個の炭素原子を有する直鎖もしくは分枝のアルキル基を表す。

【0033】

N-分散剤モノマーの非限定的例として、ビニル置換された窒素複素環式モノマー、例えばビニルピリジン、およびN-ビニル置換された窒素複素環式モノマー、例えば、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルピロリジノン(NVP)、モルホリノエチルメタクリレートおよびN-ビニルカプロラクタムなど；ジアルキルアミノアルキルアクリレートおよびメタクリレートモノマー、例えばN,N-ジアルキルアミノアルキルアクリレート、例えばN,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート(DMAEMA)、tert-ブチルアミノエチルメタクリレート、ジアルキルアミノアルキルアクリルアミドおよびメタクリルアミドモノマー、例えばジ低級アルキルアミノアルキルアクリルアミド、特に各アルキルまたはアミノアルキル基が、1個~約8個の炭素原子、特に1個~3個の炭素原子を含有するもの、例えばN,N-ジアルキル、特に、N,N-ジメチルアミノプロピルメタク

10

20

30

40

50

リルアミド(DMAPMAM)、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルアクリルアミド、N-第三級アルキルアクリルアミドおよび対応するメタクリルアミド、例えば第三級ブチルアクリルアミド、ビニル置換されたアミン、およびN-ビニルラクタム例えば、N-ビニルピロリジノンなどからなる群から選択されるものが挙げられる。

【0034】

N-分散剤モノマーは、具体的に、N-ビニルピロリジノン、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、およびN,N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドからなる群から選択される少なくとも1つのモノマーであってよい。

【0035】

ポリマー中の塩基性窒素基の存在により、窒素原子の一部またはすべてが、酸との反応により塩形態へ変換できることは容易に明らかである。したがって、ポリアルキル(メタ)アクリレートは、酸性化合物との反応により部分的または完全に中和することができ、しかも依然として本発明の範囲内であることができる。

【0036】

別の実施形態では、N-分散剤モノマー(e)は、
(i)式(IV)のアクリルアミドベースのN-分散剤モノマー

【化5】



(式中、

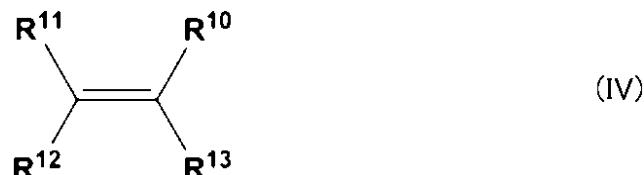
R¹⁰、R¹¹およびR¹²は、独立して、H、または1~5個の炭素原子を有するアルキル基であり、

R¹³は、X=OまたはX=NHであり、Yが(=O)または(=NR¹⁵) (式中、R¹⁵は、1~8個の炭素原子を有するアルキル基またはアリール基である)である基C(Y)X-R¹⁴のいずれかであり、

R¹⁴は、基-NR¹⁶R¹⁷ (式中、R¹⁶およびR¹⁷は、独立して、H、または1~8個の炭素原子を有する直鎖もしくは分枝のアルキル基を表すか、あるいは、R¹⁶およびR¹⁷は、窒素、酸素または硫黄からなる群から選ばれる1個または複数のヘテロ原子を場合によって含有する4~8員の飽和または不飽和の環の一部であり、前記環は、アルキルまたはアリール基でさらに置換されていてもよい)で置換されている1~20個の炭素原子を有する直鎖または分枝のアルキル基を表す)と、

(ii)式(IV)のN-分散剤モノマー

【化6】



(式中、R¹⁰、R¹¹およびR¹²は、独立して、H、または1~5個の炭素原子を有するアルキル基であり、R¹³は、基-NR¹⁸R¹⁹ (式中、R¹⁸およびR¹⁹は、窒素、酸素または硫黄からなる群から選ばれるヘテロ原子との二重結合を形成する、環の一部としての少なくとも1個の炭素原子を含有する、4~8員の飽和または不飽和の環の一部であり、前記環は、アルキルまたはアリール基でさらに置換されていてもよい)である)

との組合せを、ポリアルキル(メタ)アクリレートの総重量に対して、0重量%~10重量%、好ましくは4重量%までの量で含んでもよく、N-分散剤モノマーの総量は、ポリ

10

20

30

40

50

アルキル(メタ)アクリレートの総重量に対して、25重量%を上回らない。

【0037】

好ましくは、 $R^{1\sim 3}$ が基-NR^{1~8}R^{1~9}であるモノマーはN-ビニルピロリジノンである。

【0038】

N-分散剤モノマーの量は通常、成分(a)、(b)、(c)、(d)および(e)の総重量に対して2~10重量%である。

【0039】

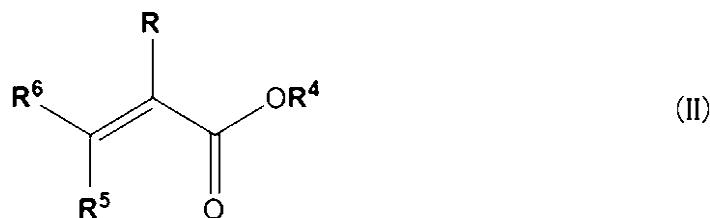
特にN-分散剤モノマーの総量が列挙された範囲の一番低い所にある場合、少なくとも2種のN-分散剤モノマーを使用することが有利となり得る。

10

【0040】

別の実施形態では、ポリアルキル(メタ)アクリレート(A)は、(a)10~98重量%、好ましくは20~95重量%の、1つまたは複数の式(II)のエチレン性不飽和エステル化合物

【化7】



20

(式中、

Rは水素またはメチルであり、

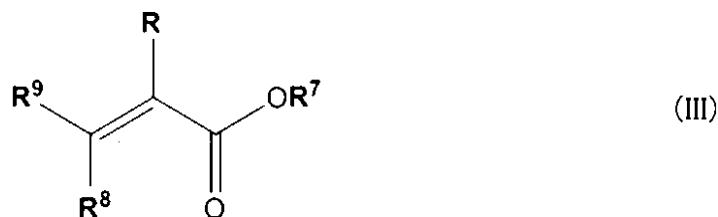
R⁴は、6~15個の炭素原子を有する、飽和もしくは不飽和の、直鎖もしくは分枝のアルキル基、または6~15個の炭素原子を有する、飽和もしくは不飽和のシクロアルキル基であり、

R⁵およびR⁶は、それぞれ独立して、水素または式-COOOR'の基(式中、R'は、水素、または6~15個の炭素原子を有する、飽和もしくは不飽和の、直鎖もしくは分枝のアルキル基)である;

(b)0~30重量%、好ましくは5~20重量%の、1つまたは複数の式(III)のエチレン性不飽和エステル化合物

30

【化8】



(式中、

Rは水素またはメチルであり、

40

R⁷は、16~40個、好ましくは16~30個の炭素原子を有する、飽和もしくは不飽和の、直鎖もしくは分枝のアルキル基であるか、または16~40個、好ましくは16~30個の炭素原子を有するシクロアルキル基であり、

R⁸およびR⁹は、それぞれ独立して、水素、または式-COOOR'の基(式中、R'は、水素、または16~40個、好ましくは16~30個の炭素原子を有する、飽和もしくは不飽和の、直鎖もしくは分枝のアルキル基)である;

(c)2~10重量%の少なくとも1種のN-分散剤モノマー

で構成されてもよく、成分(a)、(b)および(c)は合計で100重量%となる。

【0041】

ポリアルキル(メタ)アクリレート(A)は通常、標準ポリスチレンと対比して較正さ

50

れたサイズ排除クロマトグラフィーで測定した場合、 $5000 \sim 1000000\text{ g/mol}$ 、好ましくは $25000 \sim 1000000\text{ g/mol}$ の数平均分子量 M_n を有する。

【0042】

中でも特に興味深いのは、好ましくは、 $7500 \sim 1000000\text{ g/mol}$ 、より好ましくは $10000 \sim 600000\text{ g/mol}$ 、最も好ましくは $25000 \sim 40000\text{ g/mol}$ の範囲の重量平均分子量 M_w を有するポリアルキル(メタ)アクリレート(A)である。

【0043】

さらに適当なのは、多分散指数 M_w/M_n が $1 \sim 5$ の範囲、より好ましくは $1.05 \sim 4$ の範囲である、ポリアルキル(メタ)アクリレート(A)である。数平均分子量および重量平均分子量は、公知のプロセス、例えばゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により求めることができる。

【0044】

本発明の好ましい実施形態では、ポリアルキル(メタ)アクリレート(A)は、標準ボリスチレンと対比して較正されたサイズ排除クロマトグラフィーで測定した場合、 $5000 \sim 1000000\text{ g/mol}$ 、好ましくは $25000 \sim 1000000\text{ g/mol}$ 、より好ましくは $300000 \sim 800000\text{ g/mol}$ の範囲の重量平均分子量 M_w 、および $7500 \sim 1000000\text{ g/mol}$ 、より好ましくは $10000 \sim 600000\text{ g/mol}$ 、最も好ましくは $25000 \sim 400000\text{ g/mol}$ 、最も好ましくは $25000 \sim 200000\text{ g/mol}$ の数平均分子量 M_n を有する。

【0045】

代わりに、ポリアルキル(メタ)アクリレート(A)は一般的に、20時間KRLせん断安定性試験(CEC45-T-53)で測定した場合、 $2 \sim 55\%$ のせん断安定性を有することになる。

【0046】

ポリアルキル(メタ)アクリレート(A)は様々な構造を有し得る。例えば、ポリマーは、対応する極性および無極性セグメントを有するジブロック、トリブロック、マルチブロック、コームおよび/または星型コポリマーとして存在し得る。さらに、ポリマーは、特にグラフトコポリマーとして存在し得る。

【0047】

本発明による使用のためのポリアルキル(メタ)アクリレート(A)は、様々な方式で得ることができる。好ましい方法は、それ自体が公知であるフリーラジカルグラフト共重合にあり、この場合、例えば、グラフトベースを第1のステップで得て、第2のステップで、この上に分散するモノマーをグラフトする。

【0048】

長鎖アルコール基、特に成分(b)および(c)を有するモノマーは、例えば、(メタ)アクリレート、フマレート、マレエートおよび/または対応する酸を、長鎖脂肪族アルコールと反応させる(これによって、例えば(メタ)アクリレートなどのエステルと、異なる長鎖アルコールとの混合物が一般的に得られる)ことによって得ることができる。これらの脂肪族アルコールとして、Oxo Alcohol(登録商標)7911、Oxo Alcohol(登録商標)7900、Oxo Alcohol(登録商標)1100；Alfol(登録商標)610、Alfol(登録商標)810、Liaal(登録商標)125およびNafol(登録商標)タイプ(Sasol)；Alphanol(登録商標)79(ICI)；Epal(登録商標)610およびEpal(登録商標)810(Afton)；Linevol(登録商標)79、Linevol(登録商標)911およびNeodol(登録商標)25E(Shell)；Dehydadol(登録商標)、Hydrenol(登録商標)およびLorol(登録商標)タイプ(Cognis)；Acropol(登録商標)35およびExxal(登録商標)10(Exxon Chemicals)；Kalcol(登録商標)2465(Kao Chemicals)が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0049】

エチレン性不飽和エステル化合物の中でも、(メタ)アクリレートは、マレエートおよびフマレートよりも特に好ましく、すなわち、特に好ましい実施形態では、式(I)、(II)および(III)のR²、R³、R⁵、R⁶、R⁸およびR⁹はそれぞれ水素である。

【0050】

式(III)のエステルモノマーに対する式(II)のエステルモノマーの重量比は広い範囲内であってよい。アルコール基中に16～40個の炭素原子を有する式(III)のエステル化合物に対する、アルコール基中に6～15個の炭素原子を有する式(II)のエステル化合物の比は、好ましくは50：1～1：30の範囲であり、より好ましくは10：1～1：3、特に好ましくは5：1～1：1の範囲である。
10

【0051】

上述のエチレン性不飽和モノマーは、個々にまたは混合物として使用することができる。

【0052】

さらに、本発明によるポリアルキル(メタ)アクリレートは、1種または複数のさらなるコモノマーを含み得る。

【0053】

本発明による重合のために特に適切なコモノマーは、式(V)に相当するものである。

【0054】

【化9】



(式中、

R^{1*}およびR^{2*}は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、CN、1～20個、好ましくは1～6個、より好ましくは1～4個の炭素原子を有する、1から(2n+1)個(式中、nはアルキル基(例えばCF₃)の炭素原子の数である)のハロゲン原子で置換されていてもよい直鎖もしくは分枝のアルキル基、2～10個、好ましくは2～6個、より好ましくは2～4個の炭素原子を有する、1から(2n-1)個(式中、nはアルキル基(例えばCH₂=CHCl-)の炭素原子の数である)のハロゲン原子、好ましくは塩素で置換されていてもよい、-不飽和の直鎖もしくは分枝のアルケニルまたはアルキニル基、3～8個の炭素原子を有する、1から(2n-1)個(式中、nはシクロアルキル基の炭素原子の数である)のハロゲン原子、好ましくは塩素で置換されていてもよいシクロアルキル基；C(=Y*)R^{5*}、C(=Y*)NR^{6*}R^{7*}、Y* C(=Y*)R^{5*}、S OR^{5*}、SO₂R^{5*}、OSO₂R^{5*}、NR^{8*}SO₂R^{5*}、PR^{5*}₂、P(=Y*)R^{5*}₂、Y* PR^{5*}₂、Y* P(=Y*)R^{5*}₂、NR^{8*}₂(さらなるR^{8*}、アリールまたはヘテロシクリル基で四級化されていてもよい)、(Y*はNR^{8*}、SまたはO、好ましくはOであってよい)からなる群から選択され；R^{5*}は、1～20個の炭素原子を有するアルキル基、1～20個の炭素原子を有するアルキルチオ、OR¹⁵(R¹⁵は水素またはアルカリ金属である)、1～20個の炭素原子のアルコキシ、アリールオキシまたはヘテロシクリルオキシであり；R^{6*}およびR^{7*}は、それ独立して、1～20個の炭素原子を有する水素またはアルキル基であるか、またはR^{6*}およびR^{7*}は一緒にになって、2～7個、好ましくは2～5個の炭素原子を有するアルキレン基を形成してもよく(この場合、これらは3～8員の環、好ましくは3～6員の環を形成する)、R^{8*}は、水素であるか、1～20個の炭素原子を有する直鎖もしくは分枝のアルキルまたはアリール基であり；

R^{3*}およびR^{4*}は、独立して、水素、ハロゲン(好ましくはフッ素または塩素)、1
50

~ 6 個の炭素原子を有するアルキル基および COOR^9 * (式中、 R^9 * は水素、アルカリ金属または 1 ~ 40 個の炭素原子を有するアルキル基である) からなる群から選択されるか、または R^1 * および R^3 * は、一緒にになって、式 $(\text{CH}_2)_n$ の基 (1 ~ 2n' 個のハロゲン原子または $\text{C}_{1 \sim 4}$ - アルキル基で置換されていてもよい) を形成してもよいし、または式 $\text{C}(=\text{O})-\text{Y}^*-\text{C}(=\text{O})$ を形成してもよく、ここで、n' は 2 ~ 6、好ましくは 3 または 4 であり、 Y^* は上記に定義された通りであり、 R^1 *、 R^2 *、 R^3 * および R^4 * 基のうちの少なくとも 2 つは水素またはハロゲンである)。

【0055】

好みのコモノマーとして、

ビニルハロゲン化物、例えばビニルクロリド、ビニルフッ化物、ビニリデンクロリドおよびフッ化ビニリデンなど；

スチレン、側鎖内にアルキル置換基を有する置換スチレン、例えばアルファ - メチルスチレンおよびアルファ - エチルスチレン、環上にアルキル置換基を有する置換スチレン、例えば、ビニルトルエンおよび p - メチルスチレン、ハロゲン化スチレン、例えばモノクロロスチレン、ジクロロスチレン、トリプロモスチレンおよびテトラプロモスチレンなど；ビニルおよびイソプレニルエーテル；

(I)、(II) および (III) で述べられているものとは異なるマレイン酸およびマレイイン酸誘導体、例えば無水マレイン酸、メチル無水マレイン酸、マレイミド、メチルマレイミド；

(I)、(II) および (III) で述べられているものとは異なるフマル酸およびフマル酸誘導体が挙げられる。

【0056】

コモノマーの割合は、モノマー組成物の重量に対して、好みは 0 重量 % ~ 50 重量 %、より好みは 0.1 重量 % ~ 40 重量 %、最も好みは 0.5 重量 % ~ 20 重量 % である。

【0057】

本発明による使用のためのポリマーは、特に良好な特性プロファイルを示す。例えば、ポリマーは、潤滑剤が極めて長い耐用年数を有するように、驚くほどせん断安定しているように構成することができる。さらに、本発明による使用のための添加剤は、潤滑剤に多数の好みの特性をもたらすことができる。例えば、優れた低温特性または粘度特性を有する潤滑剤を生成することが可能であり、この潤滑剤は、エステル基を含む本発明のポリマーを含む。これによって、異なる添加剤の数を最小限に抑えることが可能となる。さらに、本発明のポリアルキル(メタ)アクリレートは、多くの添加剤と適合性がある。これによって、潤滑剤を、多種多様な異なる必要条件に対して調整することが可能となる。

【0058】

モリブデン添加剤 (B) は、エンジン摩擦を減少させるための摩擦調整剤として作用し、これによって、車両の燃費を改善することは油配合物の当業者には周知である。しかし、エンジンオイル中の高レベルのモリブデンがエンジン腐食、堆積および摩耗を引き起こす可能性があることもまた周知である。これが生じた場合、エンジンの推定寿命は大きく減少する。

【0059】

好みの有機モリブデン化合物は、約 1 モルの脂肪油と、約 1.0 ~ 2.5 モルのジエタノールアミンと、複合体の重量に対して、約 0.1 ~ 12.0 パーセントのモリブデンを生成するのに十分なモリブデン供給源とを、高温で (すなわち室温を超える) 反応させることによって調製する。約 70 ~ 160 の温度範囲が本発明の実施形態の例であると考えられる。本発明のオルガノモリブデン成分は、脂肪油、ジエタノールアミンおよびモリブデン供給源を、本明細書に参照により組み込まれている米国特許第 4,889,647 号に記載されている縮合方法で逐次的に反応させることによって調製され、R.T.Vanderbilt Company, Inc., Norwalk, CT から Molylan (登録商標) 855 として市販されている。

10

20

30

40

50

【0060】

Molyvan (登録商標) 855 はまた、ココナッツ油をジエタノールアミンと反応させ、続いて、1-ヒドロキシエチル-2-アルキルまたはアルケニル (C15~19、主にC17)-イミダゾールの触媒としての存在下で、[2,2'--(アルキル(C7~17、主にC11)イミノ)ジエタノラト]ジオキソモリブデン (VI) および [3-(アルキル(C7~17、主にC11)オキシ)-1,2-プロパンジオラト]ジオキソモリブデン (VI) から主になる、三酸化モリブデンと反応させることから生じる生成物としても表現することができる。

【0061】

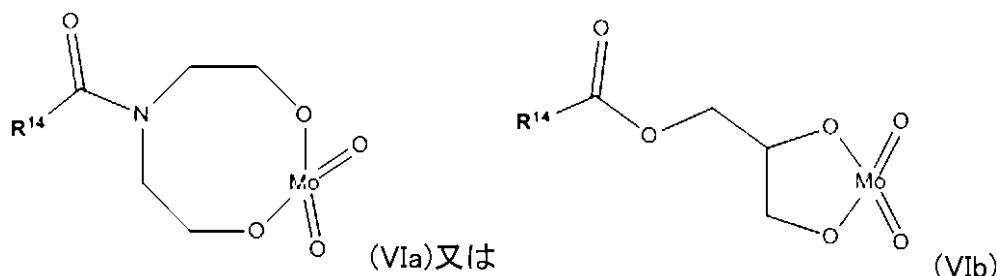
この反応は、ある反応生成物混合物を生成する。 10

【0062】

存在する成分の中でも、主成分は、以下の構造式 (VIa) または (VIb) を有すると考えられている。

【0063】

【化10】



(式中、R^{1~4} は、脂肪油残基を表す)。本発明のための実施形態は、少なくとも12個の炭素原子を含有する高級脂肪酸のグリセリルエステルであり、22個以上の炭素原子を含有し得る脂肪油である。このようなエステルは、植物性油および動物性油として一般的に公知である。有用な植物油の例は、ココナッツ、コーン、綿実、亜麻仁、ピーナッツ、ダイズおよびヒマワリ種由来の油である。同様に、動物脂肪油、例えば、獸脂などを使用することができる。モリブデン供給源は、脂肪油の中間体反応生成物およびジエタノールアミンを反応させて、エステル-タイプモリブデン複合体を形成することが可能な酸素含有モリブデン化合物であってよい。モリブデンの供給源として、中でも、モリブデン酸アンモニウム、酸化モリブデンおよびこれらの混合物が挙げられる。 30

【0064】

使用することができる、硫黄およびリンを含まない有機モリブデン化合物は、硫黄およびリンを含まないモリブデン供給源を、アミノおよび/またはアルコール基を含有する有機化合物と反応させることによって調製することができる。硫黄およびリンを含まないモリブデン供給源の例として、三酸化モリブデン、モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸ナトリウムおよびモリブデン酸カリウムが挙げられる。アミノ基はモノアミン、ジアミン、またはポリアミンであってよい。アルコール基は、一置換されたアルコール、ジオールまたはビス-アルコール、またはポリアルコールであってよい。例として、ジアミンと脂肪油との反応により、硫黄およびリンを含まないモリブデン供給源と反応させることができるアミノとアルコール基の両方を含有する生成物が生成する。 40

【0065】

硫黄およびリンを含まない有機モリブデン化合物の例として、以下が挙げられる：

1. 米国特許第4,259,195号および米国特許第4,261,843号に記載されているような、ある塩基性窒素化合物を、モリブデン供給源と反応させることによって調製される化合物。

【0066】

2. 米国特許第4,164,473号に記載されているような、ヒドロカルビル置換されたヒドロキシアルキル化されたアミンをモリブデン供給源と反応させることによって調製 50

される化合物。

【0067】

3. 米国特許第4,266,945号に記載されているような、フェノールアルデヒド縮合物、モノアルキル化アルキレンジアミン、およびモリブデン供給源を反応させることによって調製される化合物。

【0068】

4. 米国特許第4,889,647号に記載されているような、脂肪油、ジエタノールアミン、およびモリブデン供給源を反応させることによって調製される化合物。

【0069】

5. 米国特許第5,137,647号に記載されているような、脂肪油または酸を2-(2-アミノエチル)アミノエタノール、およびモリブデン供給源と反応させることによって調製される化合物。 10

【0070】

6. 米国特許第4,692,256号に記載されているような、第二級アミンをモリブデン供給源と反応させることによって調製される化合物。

【0071】

7. 米国特許第5,412,130号に記載されているような、ジオール、ジアミノ、またはアミノ-アルコール化合物をモリブデン供給源と反応させることによって調製される化合物。 20

【0072】

8. 米国特許第6,509,303号に記載されているような、脂肪油、モノアルキル化アルキレンジアミン、およびモリブデン供給源を反応させることによって調製される化合物。

【0073】

9. 米国特許第6,528,463号に記載されているような、脂肪酸、モノアルキル化アルキレンジアミン、グリセリド、およびモリブデン供給源を反応させることによって調製される化合物。

【0074】

市販の硫黄およびリンを含まない油溶性モリブデン化合物の例は、Adeka Corporation製(かつてのAsahi Denka Kogyo K.K.)、商標名SAKURA-LUBE、および、R.T.Vanderbilt Company、Inc.製、MOLYVAN(登録商標)で入手可能である。 30

【0075】

硫黄含有有機モリブデン化合物は、様々な方法で使用することができ、調製することができる。1つの方法は、硫黄およびリンを含まないモリブデン供給源をアミノ基および1種または複数の硫黄供給源と反応させることを含む。硫黄供給源として、例えば、これに限定されないが、二硫化炭素、硫化水素、硫化ナトリウムおよび元素の硫黄を挙げることができる。代わりに、硫黄含有モリブデン化合物は、硫黄含有モリブデン供給源を、アミノ基またはチウラム基および場合によって第2の硫黄供給源と反応させることによって調製してもよい。硫黄およびリンを含まないモリブデン供給源の例として、三酸化モリブデン、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、およびモリブデンハロゲン化物が挙げられる。アミノ基はモノアミン、ジアミン、またはポリアミンであってよい。例として、三酸化モリブデンを、第二級アミンおよび二硫化炭素と反応させると、ジチオカルバミン酸モリブデンが生成する。代わりに、 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (式中、nは0と2との間を変動する)と、テトラルキルチウラムジスルフィドを反応させて、三核の硫黄含有ジチオカルバミン酸モリブデンを生成する。 40

【0076】

特許および特許出願に出現する硫黄含有有機モリブデン化合物の例として、以下が挙げられる:

1. 米国特許第3,509,051号および米国特許第3,356,702号に記載され 50

ているような、三酸化モリブデンを第二級アミンおよび二硫化炭素と反応させることによって調製される化合物。

【0077】

2. 米国特許第4,098,705号に記載されているような、硫黄を含まないモリブデン供給源を、第二級アミン、二硫化炭素、およびさらなる硫黄供給源と反応させることによって調製される化合物。

【0078】

3. 米国特許第4,178,258号に記載されているような、モリブデンハロゲン化物を、第二級アミンおよび二硫化炭素と反応させることによって調製される化合物。

【0079】

4. 米国特許第4,263,152号、米国特許第4,265,773号、米国特許第4,272,387号、米国特許第4,285,822号、米国特許第4,369,119号、および米国特許第4,395,343号に記載されているような、モリブデン供給源を、塩基性の窒素化合物および硫黄供給源と反応させることによって調製される化合物。

【0080】

5. 米国特許第4,283,295号に記載されているような、テトラチオモリブデン酸アンモニウムを塩基性窒素化合物と反応させることによって調製される化合物。

【0081】

6. 米国特許第4,362,633号に記載されているような、オレフィン、硫黄、アミンおよびモリブデン供給源を反応させることによって調製される化合物。

【0082】

7. 米国特許第4,402,840号に記載されているような、テトラチオモリブデン酸アンモニウムを、塩基性窒素化合物および有機硫黄供給源と反応させることによって調製される化合物。

【0083】

8. 米国特許第4,466,901号に記載されているような、フェノール系化合物、アミンおよびモリブデン供給源を、硫黄供給源と反応させることによって調製される化合物。

【0084】

9. 米国特許第4,765,918号に記載されているような、トリグリセリド、塩基性窒素化合物、モリブデン供給源、および硫黄供給源を反応させることによって調製される化合物。

【0085】

10. 米国特許第4,966,719号に記載されているような、アルカリ金属アルキルチオキサントン酸塩をモリブデンハロゲン化物と反応させることによって調製される化合物。

【0086】

11. 米国特許第4,978,464号に記載されているような、テトラルキルチウラムジスルフィドをモリブデンヘキサカルボニルと反応させることによって調製される化合物。

【0087】

12. 米国特許第4,990,271号に記載されているような、アルキルジキサントゲンをモリブデンヘキサカルボニルと反応させることによって調製される化合物。

【0088】

13. 米国特許第4,995,996号に記載されているような、アルカリ金属アルキルキサントゲン酸塩を、ジモリブデンテトラアセテートと反応させることによって調製される化合物。

【0089】

14. 米国特許第6,232,276号に記載されているような、 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13}\cdot\text{H}_2\text{O}$ を、ジアルキルジチオカルバメートアルカリ金属またはテトラアルキルチウ

10

20

30

40

50

ラムジスルフィドと反応させることによって調製される化合物。

【0090】

15. 米国特許第6,103,674号に記載されているような、エステルまたは酸をジアミン、モリブデン供給源および二硫化炭素と反応させることによって調製される化合物。

【0091】

16. 米国特許第6,117,826号に記載されているような、アルカリ金属ジアルキルジチオカルバメートを3-クロロプロピオン酸、続いて三酸化モリブデンと反応させることによって調製される化合物。

【0092】

17. 特許第6,232,276号；特許第7,309,680号およびWO99/31113に記載されているような、モリ供給源を、油溶性モリ添加剤を得るのに十分な配位子および硫黄供給源と反応させることによって調製される三核モリ化合物、例えばInfinium(登録商標)C9455B。

【0093】

18. 多量な(>50%)2-ブチレンおよび微量な1-ブチレンおよび/またはイソブチレンで構成されるブチレン原料のオリゴマー化から誘導され、その結果、平均して98%を超えるC₁₋₃が構成成分R基として存在する、ジ-イソトリデシルアミンから生成されるジチオカルバミン酸モリブデン組成物。

【0094】

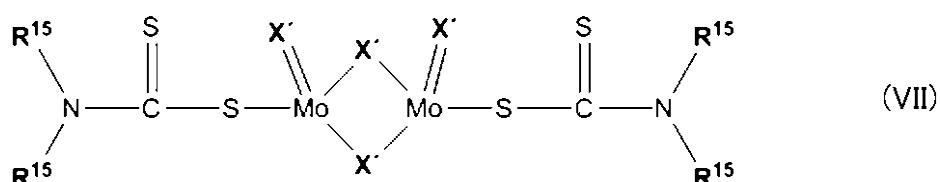
市販の硫黄含有、油溶性モリブデン化合物の例は、Adeka Corporation製の商標名SAKURA-LUBE、R.T.Vanderbilt Company製のMOLYVAN(登録商標)添加剤、およびCrompton Corporation製のNAUGALUBEとして入手可能である。

【0095】

ジチオカルバミン酸モリブデンは、有機モリブデン化合物として、および/またはジチオカルバメートとして存在してもよく、以下の構造(VII)で図解することができる。

【0096】

【化11】



(式中、

R¹⁵は、独立して、同じでも異なっていてもよく、4~18個の炭素原子またはHを含有するアルキル基を意味し、

X'は、OまたはSを意味する)。

【0097】

本発明で使用することができる他の油溶性有機モリブデン化合物として、ジチオカルバミン酸モリブデン、モリブデン酸アミン、モリブデン酸エステル、モリブデン酸アミドおよびモリブデン酸アルキルが挙げられる。

【0098】

油溶性有機タングステン化合物を、有機モリブデン化合物の代わりに使用してもよく、これらは、アミンタングステート(Vanlube(登録商標)W324)およびタングステンジチオカルバメートを含むことが想定される。

【0099】

本発明による好ましいモリブデン含有化合物は、モリブデンエステルアミド、例えば、MOLYVAN(登録商標)-855など、およびジチオカルバミン酸モリブデン、例えば、MOLYVAN(登録商標)-822およびMOLYVAN(登録商標)-2000

10

20

30

40

50

などである。

【0100】

本発明に従い使用することができるリン含有化合物(C)は、参照により組み込まれているU.S. 0 84, 403 B2に記載されている。このような化合物として、1種または複数のZDDP化合物を含む亜鉛ジアルキルジチオリン酸(ZDDP)組成物が挙げられる。G.F.-5のリン揮発性規格および任意の将来の乗用車モーターオイル規格を満たす任意のZDDP化合物を使用することができる。適切なZDDP化合物は、特定量の第一級アルコール、第二級アルコール、および第一級アルコールと第二級アルコールとの混合物から調製することができる。ZDDP化合物はまた、合わせることによって、約100:0から約65:35の範囲である、第一級アルコキシ部分と第二級アルコキシ部分との比を有するZDDP組成物を得ることもできる。さらなる例として、ZDDP化合物は、第一級アルコキシ部分と第二級アルコキシ部分とのモル比が95:5~70:30の範囲となるように合わせることもできる。
10

【0101】

第一級アルコールおよび/または第二級アルコールから作製されるZDDPを選択することに加えて、エンジン堆積物を削減するために効果的であるZDDP組成物に対して、あるアルコキシ部分の鎖長が他のものよりもさらに適切である。例えば、ZDDP組成物は、3~12個の炭素原子を有するアルコールから誘導されるアルコキシ部分を含有し得る。使用するアルコールは、第一級アルコールでも第二級アルコールでもよく、直鎖でも分枝でもよい。
20

【0102】

用語および定義

本発明によると、芳香族またはアリール基は、好ましくは6~20個、特に6~12個の炭素原子を有する単環式または多環式の芳香族化合物の基を意味する。ヘテロ芳香族またはヘテロアリール基は、少なくとも1つのCH基がNで置き換えられている、および/または少なくとも2つの隣接するCH基がS、NHまたはOで置き換えられているアリール基、3~19個の炭素原子を有するヘテロ芳香族基を意味する。

【0103】

本発明による好ましい芳香族またはヘテロ芳香族基は、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、ジフェニルエーテル、ジフェニルメタン、ジフェニルジメチルメタン、ビスフェノン、ジフェニルスルホン、チオフェン、フラン、ピロール、チアゾール、オキサゾール、イミダゾール、イソチアゾール、イソキサゾール、ピラゾール、1,3,4-オキサジアゾール、2,5-ジフェニル-1,3,4-オキサジアゾール、1,3,4-チアジアゾール、1,3,4-トリアゾール、2,5-ジフェニル-1,3,4-トリアゾール、1,2,5-トリフェニル-1,3,4-トリアゾール、1,2,4-オキサジアゾール、1,2,4-チアジアゾール、1,2,4-トリアゾール、1,2,3-トリアゾール、1,2,3-テトラゾール、ベンゾ[b]チオフェン、ベンゾ[b]フラン、インドール、ベンゾ[c]チオフェン、ベンゾ[c]フラン、イソインドール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾイソキサゾール、ベンゾイソチアゾール、ベンゾピラゾール、ベンゾチアジアゾール、ベンゾトリアゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、カルバゾール、ピリジン、ビピリジン、ピラジン、ピラゾール、ピリミジン、ピリダジン、1,3,5-トリアジン、1,2,4-トリアジン、1,2,4-トリアジン、テトラジン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、1,8-ナフチリジン、1,5-ナフチリジン、1,6-ナフチリジン、1,7-ナフチリジン、フタラジン、ピリドピリミジン、プリン、ブテリジンまたはキノリジン、4H-キノリジン、ジフェニルエーテル、アントラセン、ベンゾピロール、ベンゾオキサチアジアゾール、ベンゾオキサジアゾール、ベンゾピリジン、ベンゾピラジン、ベンゾピラジン、ベンゾピリミジン、ベンゾトリアジン、インドリジン、ピリドピリジン、イミダゾピリミジン、ピラジノピリミジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、ベンゾキノリン、フェノキサジン、フェノチアジン、アクリジン、ベンゾブテリジ
30
40
50

ン、フェナントロリンおよびフェナントレンから誘導され、これらのそれぞれもまた場合によって置換されていてもよい。

【0104】

好ましいアルキル基として、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、1-ブチル、2-ブチル、2-メチルプロピル、tert-ブチル、ペンチル、2-メチルブチル、1,1-ジメチルプロピル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、1,1,3,3-テトラメチルブチル、ノニル、1-デシル、2-デシル、ウンデシル、ドデシル、ペントデシルおよびエイコシル基が挙げられる。

【0105】

好ましいシクロアルキル基として、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチルおよびシクロオクチル基が挙げられ、これらのそれぞれは、1~5個の炭素原子を有する直鎖または分枝のアルキル基で場合によって置換されている。

【0106】

好ましいアルカノイル基として、ホルミル、アセチル、プロピオニル、2-メチルプロピオニル、ブチリル、バレオイル、ピバロイル、ヘキサノイル、デカノイルおよびドデカノイル基が挙げられる。

【0107】

好ましいアルコキカルボニル基として、メトキカルボニル、エトキカルボニル、プロポキカルボニル、ブトキカルボニル、tert-ブトキカルボニル、ヘキシルオキカルボニル、2-メチルヘキシルオキカルボニル、デシルオキカルボニルまたはドデシルオキカルボニル基が挙げられる。

【0108】

好ましいアルコキシ基として、その炭化水素基が上述の好ましいアルキル基のうちの1つであるアルコキシ基が挙げられる。

【0109】

好ましいシクロアルコキシ基として、その炭化水素基が上述の好ましいシクロアルキル基のうちの1つであるシクロアルコキシ基が挙げられる。

【0110】

上述された成分に加えて、潤滑油組成物は、さらなる添加剤を含み得る。好ましい添加剤は、アルコール基(PAMA)に1~30個の炭素原子を有する直鎖のポリアルキル(メタ)アクリレートに基づいてもよい。これらの添加剤として、分散剤としての分散剤阻害剤(DI)添加剤、洗浄剤、脱泡剤、腐食阻害剤、酸化防止剤、耐摩耗添加剤、極圧添加剤、摩擦調整剤、流動点改善剤(より好ましくは、アルコール基に1~30個の炭素原子を有するポリアルキル(メタ)アクリレートに基づく)および/または色素が挙げられる。

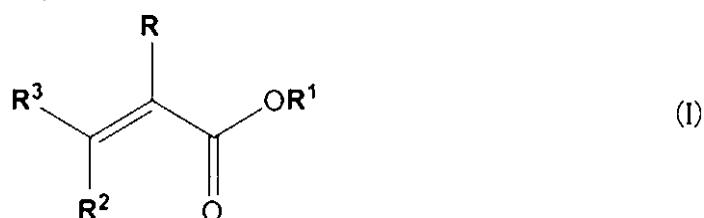
【0111】

別の態様によると、本発明は、

(A) 1重量%~15重量%、好ましくは2重量%~8重量%の、以下のモノマー単位:

(a) 0~40重量%の1種または複数の式(I)のエチレン性不飽和エステル化合物

【化12】



(式中、

Rは水素またはメチルであり、

R¹は、1~5個の炭素原子を有する、飽和もしくは不飽和の、直鎖もしくは分枝のアル

10

20

30

40

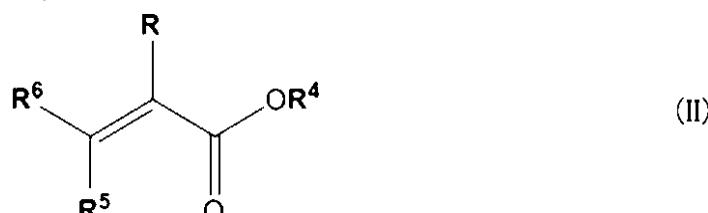
50

キル基、または3～5個の炭素原子を有する、飽和もしくは不飽和のシクロアルキル基であり、

R²およびR³は、それぞれ独立して、水素、または式-COO R'の基（式中、R'は、水素、または1～5個の炭素原子を有する、飽和もしくは不飽和の、直鎖もしくは分枝のアルキル基である）である；

(b) 10～98重量%、好ましくは20～95重量%の1種または複数の式(II)のエチレン性不飽和エステル化合物

【化13】



（式中、

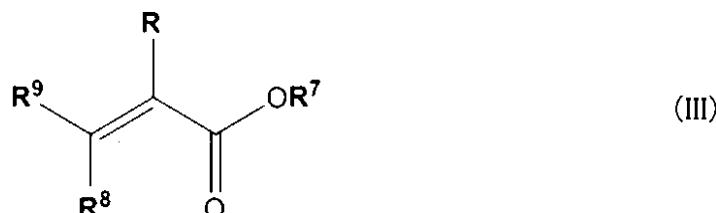
Rは、水素またはメチルであり、

R⁴は、6～15個の炭素原子を有する、飽和もしくは不飽和の、直鎖もしくは分枝のアルキル基、または6～15個の炭素原子を有する、飽和もしくは不飽和のシクロアルキル基であり、

R⁵およびR⁶は、それぞれ独立して、水素、または式-COO R''の基（式中、R''は、水素、または6～15個の炭素原子を有する、飽和もしくは不飽和の、直鎖もしくは分枝のアルキル基である）である；

(c) 0～30重量%、好ましくは5～20重量%の1種または複数の式(III)のエチレン性不飽和エステル化合物

【化14】



（式中、

Rは、水素またはメチルであり、

R⁷は、16～40個、好ましくは16～30個の炭素原子を有する、飽和もしくは不飽和の、直鎖もしくは分枝のアルキル基、または16～40個、好ましくは16～30個の炭素原子を有するシクロアルキル基であり、

R⁸およびR⁹は、それぞれ独立して、水素、または式-COO R'''の基（式中、R'''は、水素、または16～40個、好ましくは16～30個の炭素原子を有する、飽和もしくは不飽和の、直鎖もしくは分枝のアルキル基である）である；

(d) 0～30重量%のビニルモノマー；

(e) 2～10重量%の少なくとも1種のN-分散剤モノマー

を含み、成分(a)～(e)の合計が100重量%である、1種または複数のポリアルキル(メタ)アクリレート、

(B) 1 ppm～1000 ppm、好ましくは500～1000 ppmのMoが得られる量の1種または複数の有機モリブデン化合物；

(C) 25 ppm～650 ppm、好ましくは150～500 ppmのPが得られる量のリン化合物；

(D) ベースオイル；

(E) 場合によって、1.0重量%～10.0重量%、好ましくは2.0重量～6.0重量%の分散剤；

40

50

(F) 場合によって、0.3重量%～6.0重量%、好ましくは1.4重量%～4.0重量%の酸化防止剤系(antioxidant system)であり、

(i) 約0.1重量%～2.0重量%、好ましくは約0.25重量%～1.25重量%、より好ましくは約0.5重量%～1.5重量%のアミン系酸化防止剤；

(ii) 約0.1重量%～2.0重量%、好ましくは約0.5重量%～1.5重量%、より好ましくは約0.75重量%～1.5重量%のフェノール系酸化防止剤；および

(iii) 約0.1重量%～2.0重量%、好ましくは約0.25重量%～1.5重量%、より好ましくは約0.4重量%～1.0重量%、最も好ましくは約0.4重量%～0.9重量%の無灰系ジチオカルバメート

のうちの1種または複数を含んでもよい酸化防止剤系；

10

(G) 場合によって、1.0重量%～5.0重量%、好ましくは1.0重量%～4.0重量%の金属洗浄剤；

(H) 場合によって、0重量%～3.0重量%、好ましくは0重量%～2.0重量%の腐食阻害剤；

(I) 場合によって、0.1重量%～5.0重量%、好ましくは0.1重量%～1.6重量%の流動点抑制剤；

(J) 場合によって、合計で0.1重量%～8.0重量%、好ましくは2.0重量%～6.0重量%となる、1種または複数のさらなるVI改善剤；および

(K) 場合によって、低分子量のさらなるポリアルキル(メタ)アクリレートベースのVI改善剤

20

を含む潤滑剤組成物であって、組成物のすべての成分(A)～(K)を加えた合計が100重量%となる潤滑剤組成物に関する。

【0112】

好ましい組成物は、ベースオイルと組み合わせて：

- 上で(A)として考察されたポリ(メタ)アクリレート、

ならびに成分(B)～(K)の中から、

- Molylan(登録商標)855などのモリブデン酸エステルとジチオカルバミン酸モリブデンの両方を含む有機モリブデン化合物

- 亜鉛ジアルキルジチオリン酸であるリン化合物、

- Vanlube(登録商標)961(混合されたオクチル化およびブチル化ジフェニルアミン)などのアルキル化ジフェニルアミン；Vanlube(登録商標)7723メチレンビスジブチルジチオカルバメートなどの無灰系ジチオカルバメート；およびVanlube(登録商標)BHCイソ-オクチル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートなどのフェノール系酸化防止剤を含む酸化防止剤系

30

を含む。

【0113】

特に好ましい組成物は、上に加えて以下をさらに含有する：

- スルホン酸カルシウムなどの金属洗浄剤、

- C-9268ビス-スクシンイミド分散剤などの分散剤、

- Viscoplex(登録商標)1-333ポリ(メタ)アクリレートなどの流動点抑制剤、および

40

- Vanlube(登録商標)887Eトルトリアゾールなどの腐食阻害剤。

分散剤阻害剤(DI)パッケージ内に含有される分散剤として、これらに限定されないが、粒子を結合させて分散させることができ可能な官能基を有する油溶性ポリマー性炭化水素骨格を挙げることができる。通常、分散剤は、アミン、アルコール、アミド、または多くの場合、架橋基を介してポリマー骨格に付着したエステル極性部分を含む。分散剤は、例えば、米国特許第3,697,574号および米国特許第3,736,357号に記載されているようなMannich分散剤；米国特許第4,234,435号および米国特許第4,636,322号に記載されているような無灰スクシンイミド分散剤；米国特許第

50

3, 219, 666号、米国特許第3, 565, 804号および米国特許第5, 633, 326号に記載されているようなアミン分散剤；米国特許第5, 936, 041号、米国特許第5, 643, 859号および米国特許第5, 627, 259号に記載されているようなKoch分散剤；ならびに米国特許第5, 851, 965号、米国特許第5, 853, 434号および米国特許第5, 792, 729号に記載されているようなポリアルキレンスクシンイミド分散剤から選択し得る。

【0114】

使用することができる金属洗浄剤として、油溶性の中性および過塩基性スルホネート、フェネート、硫化フェネート、チオホスホネート、サリチレート、およびナフテネートおよび他の金属、特にアルカリ金属またはアルカリ土類金属、例えばバリウム、ナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウム、およびマグネシウムなどの油溶性カルボキシレートが挙げられる。最も一般的に使用される金属はカルシウムおよびマグネシウムであり、これらは両方とも潤滑剤に使用される洗浄剤中に存在してもよく、カルシウムおよびマグネシウムと、ナトリウムとの混合物であってよい。特に便利な金属洗浄剤は、20～450のTBNを有する中性および過塩基性スルホン酸カルシウム、50～450のTBNを有する中性および過塩基性炭酸カルシウムおよび硫化フェネートならびに20～450のTBNを有する中性および過塩基性サリチル酸マグネシウムまたはサリチル酸カルシウムである。過塩基性であるか、または中性であるか、またはこの両方であるかに関わらず、洗浄剤の組合せを使用することができる。

【0115】

ポリシロキサンタイプの添加剤、例えばシリコーンオイルまたはポリジメチルシロキサンは、発泡体制御を提供することができる。

【0116】

少量の解乳化成分は、脱泡剤としても使用することができる。好ましい解乳化成分はEP330522Aに記載されている。この解乳化成分は、アルキレンオキシドを、ビス-エポキシドを多価アルコールと反応させて得た付加体と反応させることによって得ることができる。解乳化剤は、0.1質量%の活性成分を上回らないレベルで使用されるべきである。0.001～0.05質量%の活性成分の処理割合が便利である。

【0117】

本発明の潤滑油組成物は腐食阻害剤を含んでもよい。腐食阻害剤は、多くの場合、防錆助剤と金属不動態化剤／不活性化剤とに分割される。使用される防錆助剤は、中でも、スルホネート、例えば石油スルホネートまたは（多くの場合、過塩基性）合成アルキルベンゼンスルホネート、例えばジノニルナフテンスルホネート；カルボン酸誘導体、例えばラノリン（羊毛脂）、酸化パラフィン、ナフテン酸亜鉛、アルキル化コハク酸、4-ノニルフェノキシ-酢酸、アミドおよびイミド（N-アシルサルコシン、イミダゾリン誘導体）；アミン-中和モノおよびジアルキルホスフェート；モルホリン、ジシクロヘキシルアミンまたはジエタノールアミンであってよい。金属不動態化剤／不活性化剤として、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、トルトリアゾール（例えば、Vanlube（登録商標）887または887Eなど）、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジアルキル-2, 5-ジメルカブト-1, 3, 4-チアジアゾール；N, N'-ジサリチリデンエチレンジアミン、N, N'-ジサリチリデンプロピレンジアミン；亜鉛ジアルキルジチオリン酸およびジアルキルジチオカルバメートが挙げられる。

【0118】

本発明の潤滑油組成物は、1種または複数の酸化防止剤を含み得る。酸化防止剤として、例えば、フェノール、例えば2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール（2, 6-DTB）、ブチル化ヒドロキシトルエン（BHT）、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、4, 4'-メチレンビス（2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール）；芳香族アミン、特にアルキル化ジフェニルアミン、N-フェニル-1-ナフチルアミン（PNA）、ポリマー性2, 2, 4-トリメチルジヒドロキノン（TMQ）；硫黄およびリンを含有する化合物、例えばジチオリン酸金属塩、例えばジチオリン酸亜鉛（ZnDT

10

20

30

40

50

P)、「OOSトリエステル」=ジチオリン酸と、オレフィンの活性化した二重結合との反応生成物、シクロペンタジエン、ノルボルナジエン、-ピネン、ポリブテン、アクリルエステル、マレイン酸エステル(燃焼時に無灰)；有機硫黄化合物、例えばジアルキルスルフィド、ジアリールスルフィド、ポリスルフィド、修飾チオール、チオフェン誘導体、キサントゲン酸塩、チオグリコール、チオアルデヒド、硫黄含有カルボン酸；複素環式硫黄／窒素化合物、特にジアルキルジメルカプトチアジアゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール；亜鉛およびメチレンビス(ジアルキルジチオカルバメート)；有機リン化合物、例えば亜リン酸トリアリールおよび亜リン酸トリアルキル；有機銅化合物ならびに過塩基性カルシウムベースおよびマグネシウムベースのフェノレートおよびサリチレートが挙げられる。

10

【0119】

潤滑剤のための酸化防止剤として広く利用可能な他の化合物はアルキル化ジフェニルアミンである。本発明のためのアルキル化ジフェニルアミンの1つの可能な実施形態は、第二級アルキル化ジフェニルアミン、例えば、参照により本明細書に組み込まれている米国特許第5,840,672号に記載されているものなどである。これらの第二級アルキル化ジフェニルアミンは、式X-NH-Y(式中、XおよびYは、それぞれ独立して、置換または非置換のフェニル基を表し、このフェニル基に対する置換基は、1～20個の炭素原子、好ましくは4～12個の炭素原子を有するアルキル基、アルキルアリール基、ヒドロキシル、カルボキシおよびニトロ基を含み、フェニル基のうちの少なくとも1つが1～20個の炭素原子、好ましくは4～12個の炭素原子のアルキル基で置換されている)により記載される。市販のADPAを使用することも可能であり、これには、市販のADPAとして、R.T.Vanderbilt Company, Inc.により製造されているVANLUBE(登録商標)SL(混合したアルキル化ジフェニルアミン)、Vanlube(登録商標)NA(混合したアルキル化ジフェニルアミン)、Vanlube(登録商標)81(p,p'-ジオクチルジフェニルアミン)およびVanlube(登録商標)961(混合したオクチル化およびブチル化ジフェニルアミン)、Chemtura Corporationにより製造されているNaugalube(登録商標)640、680および438L、Ciba Specialty Chemicals Corporationにより製造されているIrganox(登録商標)L-57およびL-67、ならびにLubrizolにより製造されているLubrizol 5150A&Cが挙げられる。本発明における使用に対して別の可能なADPAは、N-フェニル-ベンゼンアミンおよび2,4,4-トリメチルペンテンの反応生成物である。

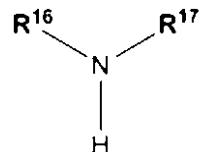
20

【0120】

さらなる酸化防止剤は、ジアリールアミン酸化防止剤としても公知のアルキル化ジフェニルアミンであり、これは、これらに限定されないが、式(VIII)を有するジアリールアミンを含む。

【0121】

【化15】



(VIII)

40

(式中、R¹⁶およびR¹⁷は、それぞれ独立して、6～30個の炭素原子を有する置換または非置換のアリール基を表す)。アリール基に対する例示的置換基として脂肪族炭化水素基、例えば、1～30個の炭素原子を有するアルキル、ヒドロキシ基、ハロゲン基、カルボン酸またはエステル基、またはニトロ基などが挙げられる。

【0122】

アリール基は、好ましくは置換もしくは非置換のフェニル、またはナフチルであり、特にアリール基のうちの1つまたは両方が、4～30個の炭素原子、好ましくは4～18個

50

の炭素原子、最も好ましくは4～9個の炭素原子を有する少なくとも1つのアルキルで置換されているものが好ましい。1つのまたは両方のアリール基が置換されている、例えばモノ-アルキル化ジフェニルアミン、ジアルキル化ジフェニルアミン、またはモノアルキル化およびジアルキル化ジフェニルアミンの混合物であることが好ましい。

【0123】

ジアリールアミンは、分子内に1個より多くの窒素原子を含有する構造であってもよい。したがって、ジアリールアミンは、例えば、第二級窒素原子ならびに窒素原子の1個上に2つのアリールを有する様々なジアミンの場合のように、少なくとも1個の窒素原子が、これに付着している2つのアリール基を有する、少なくとも2個の窒素原子を含有してもよい。

10

【0124】

使用することができるジアリールアミンの例として、これらに限定されないが：ジフェニルアミン；様々なアルキル化ジフェニルアミン；3-ヒドロキシジフェニルアミン；N-フェニル-1,2-フェニレンジアミン；N-フェニル-1,4-フェニレンジアミン；モノブチルジフェニルアミン；ジブチルジフェニルアミン；モノオクチルジフェニルアミン；ジオクチルジフェニルアミン；モノノニルジフェニルアミン；ジノニルジフェニルアミン；モノテトラデシルジフェニルアミン；ジテトラデシルジフェニルアミン、フェニル-アルファ-ナフチルアミン；モノオクチルフェニル-アルファ-ナフチルアミン；フェニル-ベータ-ナフチルアミン；モノヘプチルジフェニルアミン；ジヘプチルジフェニルアミン；p-配向されたスチレン化ジフェニルアミン；混合したブチルオクチルジフェニルアミン；および混合したオクチルスチリルジフェニルアミンが挙げられる。

20

【0125】

市販のジアリールアミンの例として、例えば、Ciba Specialty Chemicalから、商標名IRGANOX（登録商標）で、Crompton Corporationから、NAUGALUBE（登録商標）で、BF Goodrich Specialty Chemicalsから、GOODRITE（登録商標）で、R.T. Vanderbilt Company Incから、VANLUBE（登録商標）で入手可能なジアリールアミンが挙げられる。

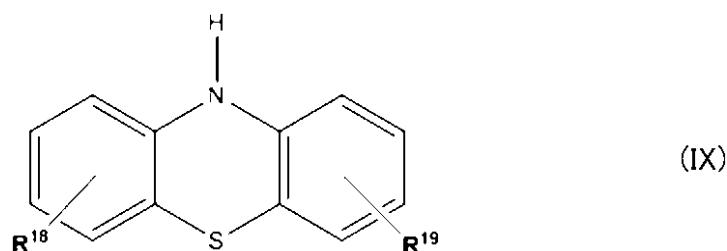
【0126】

別のクラスのアミン系酸化防止剤として、化学式(IX)を有する、フェノチアジンまたはアルキル化フェノチアジンが挙げられる。

30

【0127】

【化16】



(式中、R^{1~8}は、直鎖もしくは分枝のC_{1~2~4}-アルキル、アリール、ヘテロアルキルまたはアルキルアリール基であり、R^{1~9}は、水素、または直鎖もしくは分枝のC_{1~2~4}-アルキル、ヘテロアルキル、またはアルキルアリール基である）。アルキル化フェノチアジンは、モノテトラデシルフェノチアジン、ジテトラデシルフェノチアジン、モノデシルフェノチアジン、ジデシルフェノチアジン、モノノニルフェノチアジン、ジノニルフェノチアジン、モノオクチルフェノチアジン、ジオクチルフェノチアジン、モノブチルフェノチアジン、ジブチルフェノチアジン、モノスチリルフェノチアジン、ジスチリルフェノチアジン、ブチルオクチルフェノチアジン、およびスチリルオクチルフェノチアジンからなる群から選択し得る。

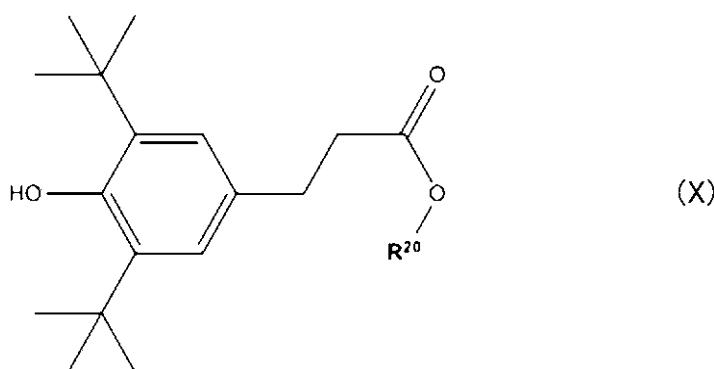
40

【0128】

50

ヒンダードフェノールは式(X)のものであってよい：

【化17】



10

(式中、R²⁰は、4～16個の炭素原子を有するアルキル基を意味する)、またはヒンダードフェノールはビス-2',6'-ジ-tert-ブチルフェノールである。好ましいアルキル基はブチル、エチルヘキシル、イソ-オクチル、イソステアリルおよびステアリルである。特に好ましいヒンダードフェノールは、R.T. Vanderbilt Company, Inc.からVaseline (登録商標) BHC (イソ-オクチル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)として入手可能であり、これはブチルヒドロキシ-ヒドロシンナメートとしても公知である。他のヒンダードフェノールとして、これらに限定されないが、本明細書に参照により組み込まれているU.S.5,772,921に記載されているものを含めて、油溶性の非硫黄フェノール系を挙げることができる。

20

【0129】

立体的ヒンダードフェノールの非限定的例として、これらに限定されないが、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,6ジ-tert-ブチルメチルフェノール、4-エチル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、4-プロピル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、4-ブチル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、4-ペンチル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、4-ヘキシル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、4-(2-エチルヘキシル)-2,6-ジ-tert-ブチル-フェノール、4-オクチル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、4-ノニル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、4-デシル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、4-ウンデシル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、4-ドデシル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、メチレン架橋した立体的ヒンダードフェノール、例えば、これらに限定されないが、4,4-メチレンビス(6-tert-ブチル-o-クレゾール)、4,4-メチレンビス(2-tert-アミル-o-クレゾール)、2,2-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4-メチレン-ビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)を含むものなど、およびこれらの混合物が挙げられ、これらは米国公開第2004/0266630号に記載されている通りである。

30

【0130】

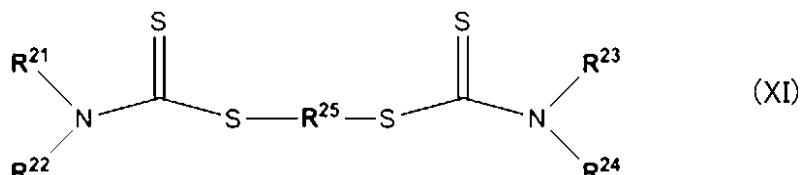
40

酸化防止剤系の一部としての無灰系ジチオカルバメートは、以下を含む：

(i) 無灰ビスジチオカルバメート

式(XI)のビスジチオカルバメートは、本明細書に参照により組み込まれている米国特許第4,648,985号に記載されている公知の化合物である：

【化18】



50

化合物は、同一でありまたは異なり、1～13個の炭素原子を有するヒドロカルビル基であるR²¹、R²²、R²³およびR²⁴を特徴とする。本発明に対する実施形態は、R²¹、R²²、R²³およびR²⁴が、同一でありまたは異なり、1～8個の炭素原子を有する分枝または直鎖アルキル基であるビスジチオカルバメートを含む。R²⁵は、1～8個の炭素を含有する直鎖状および分枝のアルキレン基などの脂肪族基である。

【0131】

好ましい無灰系ジチオカルバメートは、アルキル基が3～16個の炭素原子を含有するメチレン-ビス-ジアルキルジチオカルバメートであり、商標名VANLUBE（登録商標）7723で、R.T. Vanderbilt Company, Inc.から市販されている。

10

【0132】

無灰ジアルキルジチオカルバメートは、添加剤パッケージ内に、可溶性または分散性である化合物を含む。無灰ジアルキルジチオカルバメートは揮発性が低いこと、好ましくは250ダルトンを超える分子量を有し、最も好ましくは400ダルトンを超える分子量を有することもまた好ましい。使用することができる無灰系ジチオカルバメートの例として、これらに限定されないが、メチレンビス(ジアルキルジチオカルバメート)、エチレンビス(ジアルキルジチオカルバメート)、イソブチルジスルフィド-2,2'-ビス(ジアルキルジチオカルバメート)、ヒドロキシアルキル置換されているジアルキルジチオカルバメート、不飽和の化合物から調製されるジチオカルバメート、ノルボルニレンから調製されるジチオカルバメート、およびエポキシドから調製されるジチオカルバメートが挙げられ、ジアルキルジチオカルバメートのアルキル基は、好ましくは1～16個の炭素原子を有することができる。使用することができるジアルキルジチオカルバメートの例は、以下の特許において開示されている：米国特許第5,693,598号；米国特許第4,876,375号；米国特許第4,927,552号；米国特許第4,957,643号；米国特許第4,885,365号；米国特許第5,789,357号；米国特許第5,686,397号；米国特許第5,902,776号；米国特許第2,786,866号；米国特許第2,710,872号；米国特許第2,384,577号；米国特許第2,897,152号；米国特許第3,407,222号；米国特許第3,867,359号；および米国特許第4,758,362号。

20

【0133】

好ましい無灰系ジチオカルバメートの例は以下である：メチレンビス(ジブチルジチオカルバメート)、エチレンビス(ジブチルジチオカルバメート)、イソブチルジスルフィド-2,2'-ビス(ジブチルジチオカルバメート)、ジブチル-N,N-ジブチル-(ジチオカルバミル)スクシネット、2-ヒドロキシプロピルジブチルジチオカルバメート、ブチル(ジブチルジチオカルバミル)アセテート、およびS-カルボメトキシ-エチル-N,N-ジブチルジチオカルバメート。最も好ましい無灰系ジチオカルバメートはメチレンビス(ジブチルジチオカルバメート)である。

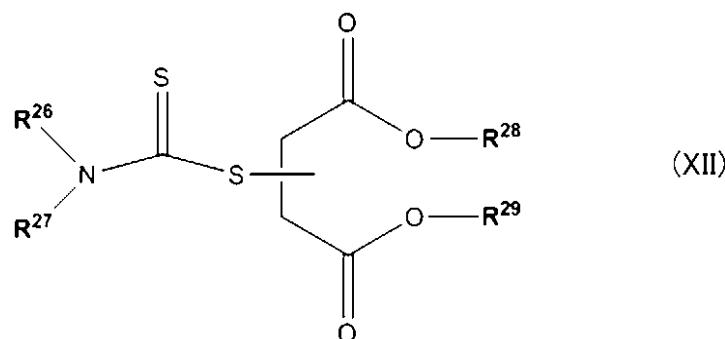
30

【0134】

(ii) 無灰系ジチオカルバメートエステル(XII)

【化19】

40



式XIIの化合物は、同一でありまたは異なり、1～13個の炭素原子を有するヒドロ

50

カルビル基である基 R²⁻⁶、R²⁻⁷、R²⁻⁸ および R²⁻⁹ を特徴とする。VAN LUBE (登録商標) 732 (ジチオカルバメート誘導体) および VAN LUBE (登録商標) 981 (ジチオカルバメート誘導体) は、R.T. Vanderbilt Company, Inc. から市販されている。

【0135】

流動点抑制剤（または潤滑油流れ改良剤としても公知である）は、流体が流れる、または流体を注入することができる最小温度を低下させる。このような添加剤は周知である。流体の低温流動度を改善する流動点抑制剤添加剤の非限定的例は、約 C8 から約 C18 のジアルキルフマレート / 酢酸ビニルコポリマー、ポリアルキルメタクリレート、例えば、Viscoplex (登録商標) 1-333 などである。

10

【0136】

広範囲におよぶクラスの市販のVI改善剤は、水素化スチレン - ジエンコポリマー (HSD) ものである。これらのHSDは、(-B-A)_n 星型 (Shell Oil CompanyへのUS4116917) および A-BジブロックおよびA-B-Aトリブロックコポリマーの (Shell Oil CompanyへのUS3772196 および US4788316) の両形態で存在し得る。これらの式では、A は水素化ポリイソブレンのブロックであり、B はジビニルベンゼン架橋ポリスチレン環またはポリスチレンのブロックである。Infineum International Ltd.、Abingdon、UK の Infineum SV シリーズはこのタイプの製品を含む。典型的な星型ポリマーは Infineum SV 200、250 および 260 である。Infineum SV 150 はジブロックポリマーである。

20

【0137】

さらに、ここに詳述された潤滑油組成物はまた、従来のVI改善剤との混合物中に存在してもよい。これらは、特に水素化スチレン - ジエンコポリマー (HSD、Shell Oil CompanyへのUS4,116,917、US3,772,196 および US4,788,316)、特にブタジエンおよびイソブレン、およびまたオレフィンコポリマーに基づくもの (OCP、K. Marsden: 「Literature Review of OCP Viscosity Modifiers」、Lubrication Science 1 (1988年)、265頁) を含む。

30

【0138】

潤滑油、特にモーターオイルのためのVI改善剤および流動点改善剤の資料が、例えば、T. Mang、W. Dresel (編) : 「Lubricants and Lubrication」、Wiley-VCH、Weinheim 2001年; R.M. Mortier、S.T. Orszulik (編) : 「Chemistry and Technology of Lubricants」、Blackie Academic & Professional、London 1992年; または J. Bartz : 「Additive fur Schmierstoffe」、Expert-Verlag、Renningen-Malmsheim 1994年において詳述されている。

【0139】

本発明の組成物は、好ましくは、少なくとも 1 種の潤滑油またはベースオイルを含む。

40

潤滑油は、特に鉱油、合成油および天然油を含む。

鉱油は、それ自体公知であり、市販されている。これらは、鉱物の油または原油から、蒸留および / または清澄により、場合によってさらなる精製および仕上げプロセスにより、一般的に得られ、「鉱油」という用語は特に、原油または鉱物の油の高沸点留分を含む。一般的に、鉱油の沸点は、5000 Pa で、200 より高く、好ましくは 300 より高い。シェール油の低温乾留、ビチューメン石炭のコーティング、大気排除による褐炭の蒸留、さらにビチューメン石炭または褐炭の水素化による生成も同様に可能である。したがって、鉱油は、これらの起源に応じて、異なる割合の芳香族、環式、分枝および直鎖の炭化水素を有する。

【0140】

50

一般的に、原油または鉱油中のパラフィンベース画分、ナフテン系画分および芳香族画分の間で区別がなされており、「パラフィンベース画分」という用語はより長鎖または高度に分枝したイソアルカンを表し、「ナフテン系画分」はシクロアルカンを表す。さらに、鉱油は、それらの起源および仕上げに応じて、n - アルカン、低い程度の分枝を有する、モノ - メチル - 分枝パラフィンとして公知のイソアルカン、ならびに極性の特性の程度に起因するとされるヘテロ原子、特にO、NおよびSまたはSを有する化合物の異なる画分を有する。しかし、個々のアルカン分子は、長鎖の分枝の基およびシクロアルカン基、ならびに芳香族部位を有することができるので、割当は困難である。本発明の目的のため、割当は、例えば、D I N 5 1 3 7 8 に従い実行することができる。極性画分はまた、A S T M D 2 0 0 7 に従い決定することができる。

10

【0141】

好ましい鉱油中のn - アルカンの割合は、3重量%未満であり、O、NおよびSまたはS含有化合物の画分は6重量%未満である。芳香族およびモノ - メチル - 分枝パラフィンの画分は一般的にいずれの場合も、0 ~ 40重量%の範囲である。1つの興味深い態様では、鉱油は、一般的に13個より多くの、好ましくは18個より多くの、最も好ましくは20個より多くの炭素原子を有するナフテン系およびパラフィン - ベースのアルカンを主に含む。これらの化合物の画分は、一般的に60重量%、好ましくは80重量%であるが、これは制限として課されるべきではない。好ましい鉱油は、いずれの場合も鉱油の総重量に対して、0.5 ~ 30重量%の芳香族画分、15 ~ 40重量%のナフテン系画分、35 ~ 80重量%のパラフィンベース画分、3重量%までのn - アルカンおよび0.05 ~ 5重量%の極性化合物を含有する。

20

【0142】

特に好ましい鉱油の分析（従来の方法、例えばウレア分離およびシリカゲル上での液体クロマトグラフィーなどを用いて実行された）は、例えば、以下の構成成分、使用された特定の鉱油の総重量に対するパーセンテージを示す：

およそ18 ~ 31個の炭素原子を有するn - アルカン：

0.7 ~ 1.0%、

18 ~ 31個の炭素原子を有するわずかに分枝のアルカン：

1.0 ~ 8.0%、

14 ~ 32個の炭素原子を有する芳香族：

30

0.4 ~ 10.7%、

20 ~ 32個の炭素原子を有する、イソ - およびシクロアルカン：

60.7 - 82.4%、

極性化合物：

0.1 ~ 0.8%、

損失：

6.9 ~ 19.4%。

改善されたクラスの鉱油（硫黄含有量の減少、窒素含有量の減少、粘度指数の向上、流动点の低下）は、鉱油の水素処理（水素異性化、水素化分解、水素化処理、水素化仕上げ）に起因する。水素の存在下、これは、基本的に芳香族成分を還元し、ナフテン系成分を蓄積させる。

40

【0143】

鉱油の分析および異なる組成を有する鉱油のリストに関する貴重な情報は、例えば、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry、CD-ROM第5版、1997年、表題「Lubricants and related products」において見出すことができる。

【0144】

合成油として、有機エステル、例えばジエステルおよびポリエステル、ポリアルキレングリコール、ポリエーテル、合成炭化水素、特にポリオレフィンが挙げられ、この中でも、ポリアルファオレフィン(PAO)、シリコーン油およびペルフルオロアルキルエーテ

50

ルが好ましい。さらに、ガスから液体（GTL）、石炭から液体（CTL）またはバイオマスから液体（BTL）プロセスによって生じた合成ベースオイルを使用することが可能である。これらは普通、鉱油よりもいくぶん高価であるが、これらの性能に関して利点がある。

【0145】

GTLオイルは、Fischer-Tropsch触媒を使用して、水素および一酸化炭素を含有する合成ガスから作製されるFischer-Tropsch-合成された炭化水素由来のオイルであってよい。これらの炭化水素は通常、ベースオイルとして有用となるためには、さらなるプロセシングが必要である。例えば、これらは、当技術分野で公知の方法により、水素異性化、脱ろう、または水素異性化して、脱ろうすることができる。

10

【0146】

天然油は動物油または植物油、例えば牛脚油またはホホバ油である。

【0147】

潤滑油配合物のためのベースオイルは、API (American Petroleum Institute) に従いグループ分けされる。鉱油は、グループI (非水素処理；硫黄含有量 > 0.03重量% および / または 90重量% の飽和脂肪酸、粘度指数 80 ~ 120) および、飽和の程度、硫黄含有量および粘度指数に応じて、グループII (水素処理；硫黄含有量 < 0.03重量%、および > 90重量% の飽和脂肪酸、粘度指数 80 ~ 120) およびIII (水素処理；硫黄含有量 < 0.03重量%、および > 90重量% の飽和脂肪酸、粘度指数 > 120) へと分割される。PAOはグループIVに相当する。他のすべてのベースオイルはグループVに包含される。

20

【0148】

使用される潤滑油（ベースオイル）は特に、ASTM445に従い、40で測定した場合、 $3 \text{ mm}^2/\text{秒}$ ~ $100 \text{ mm}^2/\text{秒}$ 、より好ましくは $13 \text{ mm}^2/\text{秒}$ ~ $65 \text{ mm}^2/\text{秒}$ の範囲の粘度を有する油であってよい。これらのベースオイルの使用することによって、エネルギーの必要条件に関して驚くほどの有利性を達成することができる。

【0149】

これらの潤滑油はまた混合物として使用してもよく、多くの場合市販されている。

【0150】

30

調製の方法

本発明のポリマーは、様々な方式で調製することができる。好ましい方法は、フリーラジカル共重合であり、これはそれ自体は公知である。

【0151】

本発明のコポリマーは、遊離ラジカル開始剤の存在下、場合によって連鎖移動剤の存在下で、モノマー(a) ~ (e)を反応させることを含む方法により調製することができる。モノマーは、同時に反応させてもよい。

【0152】

例えば、これらのポリマーは、特にフリーラジカル重合、また制御されたフリーラジカル重合に関連した方法、例えばATRP (=原子移動ラジカル重合) またはRAFT (=可逆的添加フラグメント化鎖移動) により調製することができる。

40

【0153】

慣習的なフリーラジカル重合は、中でも、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry、第6版において説明されている。一般的に、重合開始剤および連鎖移動剤はこの目的のために使用される。

【0154】

使用可能な開始剤として、当技術分野で周知のアゾ開始剤、例えば、AIBNおよび1,1-アズビスシクロヘキサンカルボニトリルなど、さらにペルオキシ化合物、例えば、過酸化メチル-エチル-ケトン、過酸化アセチルアセトン、過酸化ジラウリル、過2-エチルヘキサン酸tert-ブチル、過酸化ケトン、過オクチル酸tert-ブチル、過酸

50

化メチルイソブチルケトン、過酸化シクロヘキサノン、過酸化ベンゾイル、ペルオキシ安息香酸tert-ブチル、tert-ブチルペルオキシソプロピルカーボネート、2,5-ビス(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン、ペルオキシ-2-エチルヘキサン酸tert-ブチル、ペルオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサン酸tert-ブチル、過酸化ジクミル、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、クミルヒドロペルオキシド、tert-ブチルヒドロペルオキシド、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、上述の化合物のうちの2種以上の互いの混合物、さらに上述の化合物と、述べられていないが、同様にフリーラジカルを形成できる化合物との混合物が挙げられる。適切な連鎖移動剤は、特に油溶性メルカプタン、例えばn-ドデシルメルカプタンまたは2-メルカブトエタノール、さもなければテルペンクラスの連鎖移動剤、例えばテルピノレンである。

【0155】

ATRP法はそれ自体公知である。これは、「リビング」フリーラジカル重合であることが想定されるが、これは機序の説明を制限するものではない。これらの方法において、遷移金属化合物を、移動可能な原子団を有する化合物と反応させる。これにより、移動可能な原子団は遷移金属化合物に移動し、これが金属を酸化させる。この反応は、エチレン基に加わる基を形成する。しかし、原子団の遷移金属化合物への移動は可逆的であり、これによって、原子団は増大するポリマー鎖に戻され、制御された重合系を形成する。ポリマーの構造、分子量および分子量分布は、対応して制御することができる。

【0156】

この反応は、例えば、J-S.Wangら、J.Am.Chem.Soc.、117巻、5614~5615頁(1995年)、Matyjaszewski、Macromolecules、28巻、7901~7910頁(1995年)により記載されている。さらに、特許出願WO96/30421、特許出願WO97/47661、特許出願WO97/18247、特許出願WO98/40415および特許出願WO99/10387は、上で説明したATRPの変法を開示している。

【0157】

さらに、本発明のポリマーはまた、例えば、RAFT法を介して得ることもできる。この方法は、例えば、WO98/01478およびWO2004/083169において詳細に提示されている。

【0158】

重合は、標準圧、減圧または高圧で行うことができる。重合温度もまた重要ではない。しかし、一般的には、-20~200、好ましくは50~150、より好ましくは80~130の範囲である。

【0159】

重合は、溶媒あり、または溶媒なしで実施することができる。溶媒という用語は、ここでは広範な意味で理解されるべきである。溶媒は、使用されるモノマーの両極性に従い選択され、100Nオイル、比較的に軽い軽油および/または芳香族炭化水素、例えばトルエンまたはキシレンを使用するのが好ましい。

【0160】

好ましい潤滑油組成物は、ASTM D445に従い、40で測定した場合、10~120mm²/秒の範囲、より好ましくは22~100mm²/秒の範囲の粘度を有する。100で測定した運動粘度KV₁₀₀は、好ましくは少なくとも5.5mm²/秒、より好ましくは少なくとも5.6mm²/秒、最も好ましくは少なくとも5.8mm²/秒である。

【0161】

本発明のある特定の態様では、好ましい潤滑油組成物は、100~400の範囲、より好ましくは150~350の範囲、最も好ましくは175~275の範囲の、ASTMD 2270に従い求めた粘度指数を有する。

10

20

30

40

50

【0162】

さらに特に興味深い潤滑油組成物は、150で測定した、少なくとも2.3mPa s、より好ましくは少なくとも2.6mPa sの高温高せん断粘度HTHSを有するものである。100で測定した高温高せん断粘度HTHSは、好ましくは最大10mPa s、より好ましくは最大7mPa s、最も好ましくは最大5.5mPa sである。100で測定した高温高せん断粘度HTHSと、150で測定した高温高せん断粘度HTHSの間の差、HTHS₁₀₀-HTHS₁₅₀は、好ましくは最大4mPa s、より好ましくは最大3.3mPa sおよび最も好ましくは最大2.5mPa sである。100での高温高せん断粘度(HTHS₁₀₀)の、150での高温高せん断粘度(HTHS₁₅₀)に対する割合、HTHS₁₀₀/HTHS₁₅₀は、好ましくは最大でも2.0、より好ましくは最大でも1.9である。高温高せん断粘度HTHSは、ASTM D4683に従い特定の温度で測定することができる。
10

【0163】

適当な修正において、ASTM D2603 Ref. B(12.5分間の超音波処理)による永久的せん断安定性指数(PSSI)は36以下、より好ましくは20以下であつてよい。有利には、最大5、好ましくは最大2、最も好ましくは最大1の、DIN51381(Boschポンプの30サイクル)による永久的せん断安定性指数(PSSI)を有する潤滑油組成物を得ることもまた可能である。

【0164】

乗用車における使用のための、(15W-40基準モーターオイルRL 191)と比較した燃料節約は、欧洲では一般的に、試験方法CEC L 54-T-96(「Mercedes-Benz M111 Fuel Economy Test」; CEC = Coordinating European Council for Development of Performance Tests for Transportation Fuels, Lubricants and Other Fluids)に従い求める。より最近の結果(K. Hedrich, M. A. Mueller, M. Fischer: 「Evaluation of Ashless, Phosphorus Free and Low Sulfur Polymeric Additives that Improve the Performance of Fuel Efficient Engine Oils」 in Conference Proceedings of the International Tribology Conference(ITEC2005) at Kobe/Japan; K. Hedrich, G. Renner: 「New Challenge of VI Improver for Next Generation Engine Oils」 in Conference Proceedings of the International Tribology Conference Conference(ITEC2000) at Nagasaki/Japan)は、別の試験方法(「RohMax試験」)からも同等の結果を得ることができることを示す。ここでは、2.0Lガソリンエンジンではなく、むしろ1.9Lディーゼルエンジン(4150rpmで81kW)が使用されている。このエンジンの構成は基本的には、試験方法CECL-78-T-99(「Volkswagen Turbo charged DI Diesel Piston Cleanliness and Ring Sticking Evaluation」)に記載されている構成に相当する。CEC L-54-T-96に従いオイルの温度を正確に維持することは、構成におけるさらなる冷却を必要とする。CEC L-54-T-96と、「RohMax試験」の一般的な特徴および差は以下の通りである:
20
30
40
40

粘度の低いオイルは、粘度の高いオイルよりも良い燃費を有する傾向にあることは、当業界で一般的に知られている。残念なことに、粘度の低いオイルは、粘度の高いオイルよりも、摩耗保護があまり得られない、より薄い油膜を有する傾向にある。燃費は、エンジンオイル中のモリブデンベースの摩擦調整剤のレベルを増加させることにより改善することができることも当業界で周知である。しかし、エンジンオイルへ過多のモリブデンを加
50

えると、ペアリングの腐食およびターボチャージャー関連のコーティング堆積物などの問題を引き起こすこともある。

【0165】

新たな政府のCorporate Average Fuel Economy (CAFE) の燃費基準を満たすため、OEMSは現在ターボチャージャー付の小さなエンジンを作っている。これらの小さな高性能ターボチャージエンジンは、エンジンオイルを極めて高温に晒す。ターボチャージャーは、特に急速なエンジン停止後、エンジンオイルを加熱することが判明している。これが生じた場合、オイルは、ターボチャージャーの主要部位上にコーティング堆積物を形成する傾向にある。ターボチャージャー不具合は、十分な堆積物が形成された場合生じることが知られている。高モリブデン含有エンジンオイルは、低モリブデン含有エンジンオイルよりも、ターboチャージャー関連のコーティング堆積物を形成する傾向が大きいことは当業界では周知である。10

【0166】

したがって、エンジンオイル業界は、粘度の低い、高モリブデンエンジンオイルを配合することによりこれらの新たなより厳しいCAFE燃費基準を満たすためのその試みが妨げられている。エンジンオイルの配合者は、自分自身が、エンジンまたはターboチャージャーに害を与えることなく、所望の燃費性能を達成するために、ベースオイルと摩擦調整剤との適切なバランスをとりながら、針の穴に糸を通さなくてはならない状況にいることを発見した。本発明の実験のオイルは、ある高モリブデン含有エンジンオイルに関連する、ターboチャージャー関連のコーティング堆積物と銅腐食関連のペアリング摩耗の両方を最小限に抑え、その一方で、既製のエンジンオイルを含有する市販の高モリブデンと対比して、広範な温度範囲にわたって優れた燃費性能を提供するように特別に配合されている。20

【実施例】

【0167】

完全に配合された潤滑剤組成物は、グループIIIベースオイルを使用して調製した。配合物1は、0.35重量%のZDDP (250 ppmのリンを完成油に供給するのに十分な量)、4.2重量%の分散剤ポリアルキル(メタ)アクリレートポリマー1、および3.0重量%のポリイソブチレン(PIB)ベースの分散剤添加剤C-9268、Infinium製を含有した。モリブデン含有量がおよそ700 ppmとなるよう、2つの異なるモリブデン供給源(Molyvan(登録商標)855モリブデン酸エステルおよびMolyvan(登録商標)822ジアルキルジチオカルバメートモリブデン)から、十分なモリブデンをオイルに加えた。30

【0168】

配合物1は、以下を含む酸化防止剤系をさらに含有した：Vanlube(登録商標)961(混合したオクチル化およびブチル化ジフェニルアミン)；Vanlube(登録商標)7723メチレンビスジブチルジチオカルバメート；およびVanlube(登録商標)BHCイソ-オクチル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート；ならびに：300TBN(全塩基価)スルホン酸カルシウム、Viscoplex(登録商標)1-333ポリ(メタ)アクリレート流動点抑制剤、およびVanlube(登録商標)887Eトルトリアゾール腐食阻害剤。流動点抑制剤(PPD)は、潤滑剤中のワックス結晶化現象を制御することによってオイルの低温粘度を減少させる添加剤である。40

【0169】

ポリマー1：

【表1】

	C1-5-メタクリル酸アルキル [重量%]	C6-15-メタクリル酸アルキル [重量%]	C16-40-メタクリル酸アルキル [重量%]	ビニルモノマー [重量%]	N-分散剤モノマー [重量%]
ポリマー1	13	84	0	0	3

比較用オイルは、850 ppmリンおよび766 ppmモリブデンを含有した、既製の市販の0W-20モーターオイルであった（比較配合物1）。

【0170】

【表2】

	配合物1	比較配合物1
SEA等級	0W-20	0W-20
分散剤 [重量%]	3.0	unknown
ポリマー1 [重量%]	4.2	unknown
モリブデン [ppm]	701	766
リン [ppm]	234	740

(1) 運動粘度およびHTHSの結果

低粘度のオイルは、高粘度のオイルより良い燃費を有することが知られている。発明者の実験用の完全に配合されたエンジンオイルの燃費の利点を最大にするために、低い高温高せん断（HTHS）および運動粘度を有し、しかも依然としてSAE J300必要条件のすべてを満たすように、オイルを特別に配合した。J300は、エンジンオイルを分類するためのレオロジーリミットを規定している国際的に認識された文献である。配合物1および比較配合物1に対する運動学的データおよびHTHS粘度データを以下に示すので、表1を参照されたい。両方のオイルはSAE等級0W-20である。配合物1に対する運動粘度データは、比較配合物1と対比して、-5、20および40でのより低い運動粘度を示している。これはまた、比較配合物1と比べて、100および150においてより低いHTHS値を有する。

【0171】

【表3】

表1:配合物1および比較配合物1に対するHTHSおよび運動粘度の結果

SAEクラスJ300		0W-20	0W-20
オイル配合物コード	比較配合物1	配合物1	試験方法
化学的・物理的データ および低温特性			ASTM D 445
-5°Cでの粘度[mm ² /s]	430.60	406.70	
20°Cでの粘度[mm ² /s]	96.10	93.11	
40°Cでの粘度[mm ² /s]	40.84	40.20	
100°Cでの粘度[mm ² /s]	8.56	8.66	
120°Cでの粘度[mm ² /s]	6.12	6.23	
粘度指数	194	203	ASTM D2270
-30°CでのCCS(mPas)	3233	2874	ASTM D5293
-35°CでのCCS(mPas)	5968	5200	
流動点[°C]	<-51.2	<-50.2	ASTM D6829
100°CでのHTHS(mPas)	5.8	5.5	ASTM D4683
150°CでのHTHS(mPas)	2.7	2.6	ASTM D6616

(2) T E O S T 33C

T E O S T 33Cは、エンジンオイルのターボチャージャー関連コーティング堆積物の傾向を測定するために当業界で使用されている高温酸化ベンチ試験である。高モリブデンおよび高リンエンジンオイルは、このベンチ試験において慣習的には不十分な性能を示した。本発明の配合物1は、良好な燃費のため、およびリンレベルを減少させてT E O S T 33C堆積物を低下させるために高レベルのモリブデンを含有する。

比較配合物1は、現在の乗用車モーターオイル規格であるG F - 5により定められた通りの典型的なリンレベルを有する。両方の試験オイルは、ASTM 規格D - 6335に従いT E O S T 33Cにおいて作動させた。配合物1に対する試験結果は、配合物1が、比較配合物1と対比して、有意に減少したレベルの堆積物を有することを示している。表2を参照されたい。比較用オイルは、高モリブデンおよび高リン含有量を有する、既製の市販のオイルである。

【0172】

10

20

30

40

【表4】

表2:配合物1および比較配合物1に対するTEOST 33C堆積物の結果

	配合物1	比較配合物1
TEOST 33C堆積物[mg]	60.8	86.4
モリブデン [ppm]	700	766
リン [ppm]	250	740

(3) 銅腐食

腐食は、高モリブデン含有エンジンオイルに対する別の分野の懸案事項である。ジチオカルバミン酸モリブデン（M o D T C）は、モーターオイルに加えられる摩擦調整剤を含有するさらに一般的なモリブデンの1つである。M o D T Cが高レベルのペアリング関連の銅腐食を引き起こす可能性があることも、当業者に周知である。高レベルの銅腐食により、エンジンは高価な修復が必要となるか、または推定寿命が劇的に短縮することになり得る。モーターオイルの鉛、銅およびスズ腐食傾向を測定するために、高温腐食ベンチ試験（H i g h T e m p e r a t u r e c o r r o s i o n B e n c h T e s t (H T C B T) ）が当業界で使用されている。HTCBTを使用して、ASTM 規格D-6594に従い、配合物1および比較配合物1の銅腐食傾向を求めた。二連で実行したHTCBT試験結果は、配合物1は、比較配合物1よりもけた違いに銅腐食が少ないことを示している。表3を参照されたい。

【0173】

【表5】

表3:配合物1および比較配合物1に対するHTCBT銅試験結果

	配合物1	比較配合物1
銅腐食[ppm]	17/17	226/300

(4) シーケンスV I D および E v o n i k エンジン試験結果の概要

G F - 5は、ガソリン燃料エンジンに対する現在のP a s s e n g e r C a r M o t o r O i l (P C M O) 性能規格である。この規格は、モーターオイルに対する、および特に燃費に対する最小性能レベルを設定している。シーケンスV I D エンジン試験は、燃費を測定するために使用され、G F - 5 規格における主要試験である。このエンジン試験は、初期の燃費、F E I 1、および燃費保持、F E I 2のパラメーターを測定する。これら2つのパラメーターに基づき、F E I 1およびF E I 2を加えることによって、F E I の合計を計算する。

【0174】

J 3 0 0 で定義されたS A E 等級0 W - 2 0 である配合物1に対して、ASTM手順D-7589に従い、独立した試験において、ASTM較正されたシーケンスV I D エンジン試験を実行した。配合物1に対するシーケンスV I D エンジン試験の結果は、配合物1がG F - 5、燃費に対するシーケンスV I D エンジン試験規格を容易に上回り、よって、優れた燃費を有することを示している。表4を参照されたい。

【0175】

10

20

30

40

【表 6】

表4:配合物1に対するシーケンスVIDエンジン試験結果

	GF-5規格	配合物1
FEI1	1.4	1.93
FEI2	1.2	1.52
FEI Sum (FEI1とFEI2の合計)	2.6	3.45

10

VW TDIエンジンおよび燃料消費の測定が可能である修正したCECM111 (PL-054) 試験手順を使用して、独自仕様の燃費エンジン試験を開発した。試験は、4つのエンジン試験からなり、それぞれ異なる温度で実行する。2つの共通する走行条件が重複するように4つの試験温度を選択した。試験条件および温度は、20 および 33 の都市走行ならびに70 および 88 の過酷な都市走行である。ベースラインオイルを最初に走らせて、その燃料消費を記録することにより、試験オイルの相対的燃費性能を求めた。次いで、ベースラインオイルの直後に比較配合物1および配合物1を実行し、これらの燃料消費を測定した。両方のオイルの試験を3回実行した。次いで、ベースラインオイルと対比した、燃料消費の増減のパーセントを計算する。配合物1が比較配合物1に対して燃費の改善を示すためには、配合物1は比較配合物1と対比して少ない燃料を消費しなければならない。この独自のエンジン試験を用いて、研究者らは、ここで燃費対温度性能プロファイルを作り出すことができる。

20

【0176】

配合物1のVW TDIエンジン試験を実施し、同様の、高モリブデンの、既製の、市販のオイルと比較した。両方の試験オイルとも、J-300で定義された0W-20等級のオイルであり、すべての4つの試験温度で3回試験を実行した。実験用オイルおよび比較用オイルに対するデータを以下の表5A、5B、5Cおよび5Dに示す。

【0177】

VW TDIエンジン試験データは、配合物1は、すべての4つの試験温度において、比較配合物1よりも低い燃料消費、より良い燃費を達成することを示している。20 および 33 の都市環境の試験条件では、配合物1は、パーセンテージベースで測定した場合、比較配合物1と対比して、燃料消費において2倍の低下を達成した。試験温度を増加させると、配合物1は、比較配合物1よりも良い燃料消費を、しかもより低いレベルで達成した。

30

【0178】

要約すれば、配合物1は、優れたシーケンスVIDエンジン試験結果により証明されるように、GF-5に対して必要とされる燃費よりも有意に良い燃費を達成した。さらに、VW TDIエンジン試験データは、配合物1は、最も低い温度、20 および 33 において燃費の最も大きな改善を生じつつ、すべての4つの試験温度においてより低い燃料消費を達成したことを示した。

40

【0179】

【表 7】

表5A:VW TDIエンジン試験の20°Cでの燃料消費データにおける低下のパーセント

	比較配合物1	配合物1
走行試験1	-1.63%	-3.56%
走行試験2	-1.84%	-2.88%
走行試験3	-1.30%	-3.35%
平均	-1.59%	-3.26%

【表 8】

表5B:VW TDIエンジン試験の33°Cでの燃料消費データにおける低下のパーセント

	比較配合物1	配合物1
走行試験1	-1.63%	-3.56%
走行試験2	-1.84%	-2.88%
走行試験3	-1.30%	-3.35%
平均	-1.62%	-3.46%

【表 9】

表5C:VW TDIエンジン試験の70°Cでの燃料消費データにおける低下のパーセント

	比較配合物1	配合物1
走行試験1	+0.06%	-2.11%
走行試験2	-0.75%	-3.34%
走行試験3	+0.09%	-3.00%
平均	-0.20%	-2.82%

10

20

30

【表10】

表5D: VW TDIエンジン試験の88°Cでの燃料消費データにおける低下のパーセント

	比較配合物1	配合物1
走行試験1	-0.81%	-1.10%
走行試験2	-0.72%	-1.12%
走行試験3	-0.55%	-0.63%
平均	-0.69%	-0.95%

本発明の配合物、特にポリ(メタ)アクリレートVI改善剤と酸化防止剤/耐摩耗系との組合せの相乗的燃料効率作用を実証するために、比較配合物2を調製した。このような比較配合物2は、ポリ(メタ)アクリレートVI改善剤ポリマー1が含まれていないことを除いて、その成分が基本的に一致する。配合物は、以下の表6において設定されており、表7でデータを比較している：

【表11】

表6

	明細	比較配合物2	配合物1
分散剤			
C-9268	2225 Mwt.PIBベースの分散剤	5.00	3.00
洗浄剤			
C-313	300 TBN Caスルホネート	2.00	2.00
酸化防止剤／対磨耗系		-----	-----
	Vanlube® 961 Vanlube® 7723 Vanlube® BHC Vanlube® 887E Molyvan® 855 Molyvan® 822 Oloa-262 (ZDDP)	3.95	3.95
VI改善剤			
ポリマー1	分散剤PAMA	-----	4.20
Lz-7070D	OCP	6.8	-----
PPD			-----
VISCOPLEX® 1-333	PAMA PPD	0.30	0.30
ベースオイル			
VHVI-4-2010		60.55	83.35
VHVI-2-2-010		21.4	3.2
合計		100.00	100.00

10

20

30

40

【表12】

表7

		比較配合物2	配合物1	
-5°Cでの粘度	mm ² /s	109.5	93.11	ASTM D-445
20°Cでの粘度	mm ² /s	44.83	40.20	
100°CでのHTHS	mPas	5.82	5.5	ASTM D4583
250°Cでの1時間のNoack試験	%	20.6	13.2	

比較配合物2は、配合物1における分散剤PAMAおよび酸化防止剤／耐摩耗系の使用に関する粘度測定に関する利点を明らかに強調している。分散剤PAMAなしの配合物は、相当する性能のためにさらなる分散剤を使用しなければならず、これによって、ベースオイル系のバランスが変わることがわかる。結果は、分散剤PAMA(配合物1)を有する配合物は、40でより低い粘度、20での粘度、および-5での粘度に対しても最適化することができるというものである。さらに、100でのHTHS粘度は同様により低い。

【0180】

燃費は、40での粘度、20での粘度および100でのHTHSに相関し得ることを実験は示した。結論として、分散剤PAMAおよび独自仕様の酸化防止剤／耐摩耗系を利用する配合物(配合物1)は、粘度測定に関して最適の特性を有し、比較配合物2よりも結果として優れた燃費を有することになる。

【0181】

比較配合物2は、分散剤PAMAを有する配合物と比較して、OCP粘度指数改善剤(VII)および分散剤レベルの上昇により、ベースオイルバランスの修正が要求されることから、Noack揮発性の結果が極めて悪いことがさらに指摘されるべきである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 10M 137/10	(2006.01)	C 10M 137/10	A
C 10M 133/12	(2006.01)	C 10M 133/12	
C 10M 129/10	(2006.01)	C 10M 129/10	
C 10M 149/02	(2006.01)	C 10M 149/02	
C 10M 129/76	(2006.01)	C 10M 129/76	
C 10M 159/24	(2006.01)	C 10M 159/24	
C 10M 135/10	(2006.01)	C 10M 135/10	
C 10M 133/44	(2006.01)	C 10M 133/44	
C 10N 10/04	(2006.01)	C 10N 10:04	
C 10N 10/12	(2006.01)	C 10N 10:12	
C 10N 30/00	(2006.01)	C 10N 30:00	Z
C 10N 30/04	(2006.01)	C 10N 30:04	
C 10N 40/25	(2006.01)	C 10N 40:25	

(72)発明者 グレイ、デヴィッド、ビー

アメリカ合衆国、ペンシルヴァニア 18914、チャルフォント、バーチウッド ドライブ 1
43

(72)発明者 エッシェ、カール、ケー。

アメリカ合衆国、ヴァーニジア 23238、リッチモンド、ウイリンガム ロード 1505

(72)発明者 マツツアマーロ、グレン エー。

アメリカ合衆国、コネチカット 06762、ミドルバリー、デヴォン コート 6

審査官 林 建二

(56)参考文献 特開2002-145961(JP, A)

特開2009-167278(JP, A)

特公昭51-020237(JP, B1)

特表2012-528924(JP, A)

米国特許出願公開第2012/0135902(US, A1)

米国特許出願公開第2011/0003725(US, A1)

米国特許第06323164(US, B1)

米国特許出願公開第2011/0237474(US, A1)

国際公開第2010/141528(WO, A1)

特開2007-197509(JP, A)

国際公開第97/017417(WO, A1)

特開2006-016453(JP, A)

特表2003-502479(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 10M 101/00 - 177/00

C 10N 10/12

C 10N 40/25

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)