

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5297626号  
(P5297626)

(45) 発行日 平成25年9月25日(2013.9.25)

(24) 登録日 平成25年6月21日(2013.6.21)

(51) Int.Cl.

F 1

<b>C 10 M 159/12</b>	<b>(2006.01)</b>	C 10 M 159/12
<i>C 08 F 210/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 08 F 210/00</i>
<i>C 08 F 220/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 08 F 220/00</i>
<i>C 08 F 222/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 08 F 222/00</i>
<b>C 10 N 30/04</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 10 N 30:04</b>

請求項の数 49 (全 40 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-279571 (P2007-279571)  
 (22) 出願日 平成19年10月26日 (2007.10.26)  
 (65) 公開番号 特開2008-111128 (P2008-111128A)  
 (43) 公開日 平成20年5月15日 (2008.5.15)  
 審査請求日 平成22年10月26日 (2010.10.26)  
 (31) 優先権主張番号 11/553687  
 (32) 優先日 平成18年10月27日 (2006.10.27)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 598037547  
 シエブロン・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 94  
 583、サン・ラモン、ボーリンジャー・キヤニオン・ロード 6001  
 (74) 代理人 100074675  
 弁理士 柳川 泰男  
 (72) 発明者 ケイシー・ディー・ストークス  
 アメリカ合衆国、カリフォルニア州 94  
 945、ノバート、セブンス・ストリート  
 1143

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】潤滑油添加剤組成物およびその製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記の化合物を反応させる方法により製造された油溶性の潤滑油添加剤組成物：

(A) 下記の共重合体の少なくとも一種：

(i) 下記の化合物を含む成分のラジカル共重合により得られた共重合体：

(a) 少なくとも一種のモノエチレン性不飽和のC<sub>3</sub> - C<sub>28</sub>のモノカルボン酸もしくはそのエステル、またはC<sub>4</sub> - C<sub>28</sub>のジカルボン酸、その無水物もしくはエステル、

(b) 炭素原子2 ~ 40個を含む少なくとも一種の1-オレフィン、または炭素原子4 ~ 360個を含み、かつビニル、ビニリデンもしくはアルキルビニリデン基の形で共重合可能な末端基を持つ少なくとも一種のポリオレフィン、またはそれらの混合物、および

(c) (a)及び(b)の単量体と共に重合可能で、かつ下記からなる群より選ばれる少なくとも一種のモノオレフィン化合物：

(1) アルキル基がヒドロキシル、アミノ、ジアルキルアミノもしくはアルコキシで置換されているかまたは未置換であって、炭素原子1 ~ 40個を含む、アルキルビニルエーテルおよびアリルアルキルエーテル、

(2) アルキル置換基が炭素原子1 ~ 40個を含む、炭素原子数3 ~ 10のモノエチレン性不飽和モノもしくはジカルボン酸のアルキルアミン及びN-アルキルアミド、

(3) 炭素原子数1 ~ 8のカルボン酸のN-ビニルカルボキサミド、

(4) N-ビニル置換窒素含有ヘテロ環化合物、および

10

20

(5) 炭素原子2～40個を含む少なくとも一種の1-オレフィン、または炭素原子4～360個を含み、かつビニル、ビニリデンもしくはアルキルビニリデン基の形で共重合可能な末端基を持つ少なくとも一種のポリオレフィン、またはそれらの混合物、ただし、用いるオレフィンは(i)(b)で用いられるオレフィンと同一ではない；

(ii) 化合物(i)(a)と化合物(i)(b)とをラジカル開始剤の存在下で反応させることにより得られた共重合体；および

(iii) (a) 化合物(i)(a)を化合物(i)(b)もしくは(i)(c)と、共重合体(i)、共重合体(ii)もしくは両者の存在下で非ラジカル触媒反応で反応させることにより、あるいは(b)共重合体(i)、共重合体(ii)もしくは両者を、化合物(i)(a)と化合物(i)(b)もしくは(i)(c)との非ラジカル触媒反応による生成物と接触させることにより得られた共重合体；

(B) 少なくとも二種のモノカルボン酸もしくはそのエステルと、または少なくとも二種のジカルボン酸、その無水物もしくはエステルと、またはそれらの混合物と反応することができる少なくとも一種のエーテル化合物；そして、

(C) 少なくとも一種のモノカルボン酸もしくはそのエステル、またはジカルボン酸、その無水物もしくはエステルと反応することができる少なくとも1個の官能基を持つ少なくとも一種の脂肪族化合物。

【請求項2】

少なくとも一種のエーテル化合物(B)が、エーテルポリアミン、ポリエーテルポリアミン、ポリエーテルアミノアルコール、ポリエーテルアミノチオールおよびポリエーテルポリオールからなる群より選ばれる請求項1に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項3】

少なくとも一種の脂肪族化合物(C)が、モノカルボン酸もしくはそのエステル、またはジカルボン酸、その無水物もしくはエステルと反応することができる1個の官能基を持っている請求項1に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項4】

少なくとも一種の脂肪族化合物(C)が、モノカルボン酸もしくはそのエステル、またはジカルボン酸、その無水物もしくはエステルと反応することができる1個より多い数の官能基を持っている請求項1に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項5】

共重合体(iii)(b)において、共重合体(i)、共重合体(ii)もしくは両者を、成分(C)の存在下で、化合物(i)(a)と化合物(i)(b)もしくは(i)(c)との非ラジカル触媒反応による生成物と接触させる請求項1に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項6】

少なくとも一種のエーテル化合物(B)がポリエーテルポリアミンである請求項2に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項7】

前記ポリエーテルポリアミンが、各アルキレン単位がそれぞれ炭素原子2～5個を含むポリオキシアルキレンジアミンである請求項6に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項8】

前記ポリエーテルポリアミンのオキシアルキレン部が、オキシエチレン、オキシプロピレンもしくはそれらの混合物である請求項7に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項9】

前記共重合体が共重合体(i)である請求項1に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項10】

前記共重合体が共重合体(ii)である請求項1に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項11】

共重合体(ii)が、無水マレイン酸とポリイソブチレンとのラジカル触媒反応により得られたポリP I B S Aである請求項10に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項12】

10

20

30

40

50

前記共重合体が共重合体(iii)である請求項1に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項13】

前記脂肪族化合物がアミノ脂肪族化合物である請求項1に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項14】

前記アミノ脂肪族化合物が、脂肪族モノアミン類、脂肪族ジアミン類、脂肪族ポリアミン類およびポリアルキレンポリアミン類からなる群より選ばれる請求項13に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項15】

前記アミノ脂肪族化合物が脂肪族ジアミンである請求項14に記載の潤滑油添加剤組成物。

10

【請求項16】

前記脂肪族ジアミンが、N,N-ジエチルアミノエチルアミン、N,N-ジエチルアミノプロピルアミン、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン、または1,3-アミノプロピルモルホリンである請求項15に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項17】

前記アミノ脂肪族化合物がポリアルキレンポリアミンである請求項14に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項18】

共重合体(i)の化合物(i)(b)が、数平均分子量(M<sub>n</sub>)が112乃至5000のポリイソブテンである請求項1に記載の潤滑油添加剤組成物。

20

【請求項19】

数平均分子量(M<sub>n</sub>)が500乃至3000である請求項18に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項20】

数平均分子量(M<sub>n</sub>)が1000乃至2500である請求項19に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項21】

(i)(a)がジカルボン酸、その無水物もしくはエステルである請求項1に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項22】

30

(i)(a)が、無水マレイン酸もしくはそのエステルである請求項21に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項23】

(i)(c)のモノオレフィンが、1-オレフィンである請求項1に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項24】

主要量の潤滑粘度の油、および少量の下記の化合物を反応させる方法により製造された潤滑油添加剤組成物を含む潤滑油組成物：

(A) 下記の共重合体のうちの少なくとも一種：

(i) 下記の化合物を含む成分のラジカル共重合により得られた共重合体：

40

(a) 少なくとも一種のモノエチレン性不飽和のC<sub>3</sub>-C<sub>28</sub>のモノカルボン酸もしくはそのエステル、またはC<sub>4</sub>-C<sub>28</sub>のジカルボン酸、その無水物もしくはエステル、

(b) 炭素原子2~40個を含む少なくとも一種の1-オレフィン、または炭素原子4~360個を含み、かつビニル、ビニリデンもしくはアルキルビニリデン基の形で共重合可能な末端基を持つ少なくとも一種のポリオレフィン、またはそれらの混合物、および

(c)(a)及び(b)の単量体と共に重合可能で、かつ下記からなる群より選ばれる少なくとも一種のモノオレフィン化合物：

(1) アルキル基がヒドロキシル、アミノ、ジアルキルアミノもしくはアルコキシで置換されているかまたは未置換であって、炭素原子1~40個を含む、アルキルビニ

50

ルエーテルおよびアリルアルキルエーテル、

(2) アルキル置換基が炭素原子1~40個を含む、炭素原子数3~10のモノエチレン性不飽和モノもしくはジカルボン酸のアルキルアミン及びN-アルキルアミド、

(3) 炭素原子数1~8のカルボン酸のN-ビニルカルボキサミド、

(4) N-ビニル置換窒素含有ヘテロ環化合物、および

(5) 炭素原子2~40個を含む少なくとも一種の1-オレフィン、または炭素原子4~360個を含み、かつビニル、ビニリデンもしくはアルキルビニリデン基の形で共重合可能な末端基を持つ少なくとも一種のポリオレフィン、またはそれらの混合物、ただし、用いるオレフィンは(i)(b)で用いられるオレフィンと同一ではない；

(ii) 化合物(i)(a)と化合物(i)(b)とをラジカル開始剤の存在下で反応させることにより得られた共重合体；および

(iii) (a) 化合物(i)(a)を化合物(i)(b)もしくは(i)(c)と、共重合体(i)、共重合体(ii)もしくは両者の存在下で非ラジカル触媒反応で反応させることにより、あるいは(b)共重合体(i)、共重合体(ii)もしくは両者を、化合物(i)(a)と化合物(i)(b)もしくは(i)(c)との非ラジカル触媒反応による生成物と接触させることにより得られた共重合体；

(B) 少なくとも二種のモノカルボン酸もしくはそのエステルと、または少なくとも二種のジカルボン酸、その無水物もしくはエステルと、またはそれらの混合物と反応することができる少なくとも一種のエーテル化合物；そして、

(C) 少なくとも一種のモノカルボン酸もしくはそのエステル、またはジカルボン酸、その無水物もしくはエステルと反応することができる少なくとも1個の官能基を持つ少なくとも一種の脂肪族化合物。

【請求項25】

少なくとも一種のエーテル化合物(B)が、エーテルポリアミン、ポリエーテルポリアミン、ポリエーテルアミノアルコール、ポリエーテルアミノチオールおよびポリエーテルポリオールからなる群より選ばれる請求項24に記載の潤滑油組成物。

【請求項26】

少なくとも一種の脂肪族化合物(C)が、モノカルボン酸もしくはそのエステル、またはジカルボン酸、その無水物もしくはエステルと反応することができる1個の官能基を持っている請求項24に記載の潤滑油組成物。

【請求項27】

少なくとも一種の脂肪族化合物(C)が、モノカルボン酸もしくはそのエステル、またはジカルボン酸、その無水物もしくはエステルと反応することができる1個より多い官能基を持っている請求項24に記載の潤滑油組成物。

【請求項28】

共重合体(iii)(b)において、共重合体(i)、共重合体(ii)もしくは両者を成分(C)の存在下で、化合物(i)(a)と化合物(i)(b)もしくは(i)(c)との非ラジカル触媒反応による生成物と接触させる請求項24に記載の潤滑油組成物。

【請求項29】

少なくとも一種のエーテル化合物(B)がポリエーテルポリアミンである請求項25に記載の潤滑油組成物。

【請求項30】

前記ポリエーテルポリアミンが、各アルキレン単位がそれぞれ炭素原子2~5個を含むポリオキシアルキレンジアミンである請求項29に記載の潤滑油組成物。

【請求項31】

前記ポリエーテルポリアミンのオキシアルキレン部が、オキシエチレン、オキシプロピレンまたはそれらの混合物である請求項30に記載の潤滑油組成物。

【請求項32】

前記共重合体が共重合体(i)である請求項24に記載の潤滑油組成物。

【請求項33】

10

20

30

40

50

前記共重合体が共重合体(ii)である請求項24に記載の潤滑油組成物。

【請求項34】

共重合体(ii)が、無水マレイン酸とポリイソブチレンとのラジカル触媒反応により得られたポリPIBSAである請求項33に記載の潤滑油組成物。

【請求項35】

前記共重合体が共重合体(iii)である請求項24に記載の潤滑油組成物。

【請求項36】

脂肪族化合物(C)がアミノ脂肪族化合物である請求項24に記載の潤滑油組成物。

【請求項37】

前記アミノ脂肪族化合物が、脂肪族モノアミン類、脂肪族ジアミン類、脂肪族ポリアミン類およびポリアルキレンポリアミン類からなる群より選ばれる請求項36に記載の潤滑油組成物。 10

【請求項38】

前記アミノ脂肪族化合物が脂肪族ジアミンである請求項37に記載の潤滑油組成物。

【請求項39】

前記脂肪族ジアミンが、N,N-ジエチルアミノエチルアミン、N,N-ジエチルアミノプロピルアミン、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン、または1,3-アミノプロピルモルホリンである請求項38に記載の潤滑油組成物。

【請求項40】

前記アミノ脂肪族化合物がポリアルキレンポリアミンである請求項37に記載の潤滑油組成物。 20

【請求項41】

共重合体(i)の化合物(i)(b)が、数平均分子量(M<sub>n</sub>)が112乃至5000のポリイソブテンである請求項24に記載の潤滑油組成物。

【請求項42】

数平均分子量(M<sub>n</sub>)が500乃至3000である請求項41に記載の潤滑油組成物。

【請求項43】

数平均分子量(M<sub>n</sub>)が1000乃至2500である請求項42に記載の潤滑油組成物。

【請求項44】

(i)(a)が、ジカルボン酸、その無水物もしくはエステルである請求項24に記載の潤滑油組成物。 30

【請求項45】

(i)(a)が、無水マレイン酸もしくはそのエステルである請求項44に記載の潤滑油組成物。

【請求項46】

(i)(c)のモノオレフィンが、1-オレフィンである請求項24に記載の潤滑油組成物。

【請求項47】

下記の化合物を反応させることからなる潤滑油添加剤組成物の製造方法：

(A)下記の共重合体のうちの少なくとも一種：

(i)下記の化合物を含む成分のラジカル共重合により得られた共重合体：

(a)少なくとも一種のモノエチレン性不飽和のC<sub>3</sub>-C<sub>28</sub>のモノカルボン酸もしくはそのエステル、またはC<sub>4</sub>-C<sub>28</sub>のジカルボン酸、その無水物もしくはエステル、

(b)炭素原子2~40個を含む少なくとも一種の1-オレフィン、または炭素原子4~360個を含み、かつビニル、ビニリデンもしくはアルキルビニリデン基の形で共重合可能な末端基を持つ少なくとも一種のポリオレフィン、またはそれらの混合物、および

(c)(a)及び(b)の単量体と共に重合可能で、かつ下記からなる群より選ばれる少なくとも一種のモノオレフィン化合物：

10

20

30

40

50

(1) アルキル基がヒドロキシリ、アミノ、ジアルキルアミノもしくはアルコキシで置換されているか、または未置換であって、炭素原子1～40個を含む、アルキルビニルエーテルおよびアリルアルキルエーテル、

(2) アルキル置換基が炭素原子1～40個を含む、炭素原子数3～10のモノエチレン性不飽和モノもしくはジカルボン酸のアルキルアミン及びN-アルキルアミド、

(3) 炭素原子数1～8のカルボン酸のN-ビニルカルボキサミド、

(4) N-ビニル置換窒素含有ヘテロ環化合物、および

(5) 炭素原子2～40個を含む少なくとも一種の1-オレフィン、または炭素原子4～360個を含み、かつビニル、ビニリデンもしくはアルキルビニリデン基の形で共重合可能な末端基を持つ少なくとも一種のポリオレフィン、またはそれらの混合物、ただし、用いるオレフィンは(i)(b)で用いられるオレフィンと同一ではない； 10

(ii) 化合物(i)(a)と化合物(i)(b)をラジカル開始剤の存在下で反応させることにより得られた共重合体；および

(iii) (a) 化合物(i)(a)を化合物(i)(b)もしくは(i)(c)と、共重合体(i)、共重合体(ii)もしくは両者の存在下で非ラジカル触媒反応で反応させることにより、あるいは(b)共重合体(i)、共重合体(ii)もしくは両者を、化合物(i)(a)と化合物(i)(b)もしくは(i)(c)との非ラジカル触媒反応による生成物と接触させることにより得られた共重合体；

(B) 少なくとも二種のモノカルボン酸もしくはそのエステルと、または少なくとも二種のジカルボン酸、その無水物もしくはエステルと、またはそれらの混合物と反応することができる少なくとも一種のエーテル化合物；そして、 20

(C) 少なくとも一種のモノカルボン酸もしくはそのエステル、またはジカルボン酸、その無水物もしくはエステルと反応することができる少なくとも1個の官能基を持つ少なくとも一種の脂肪族化合物。

#### 【請求項48】

共重合体(iii)(b)において、共重合体(i)、共重合体(ii)もしくは両者を、成分(C)の存在下で、化合物(i)(a)と化合物(i)(b)もしくは(i)(c)との非ラジカル触媒反応による生成物と接触させる請求項47に記載の潤滑油添加剤組成物の製造方法。

#### 【請求項49】

内燃機関内のスス分散性またはスラッジ分散性または両者を改善する方法であって、主要量の潤滑粘度の油および有効量の請求項1に記載の潤滑油添加剤組成物を含む潤滑油組成物を用いて、内燃機関を作動させることからなる方法。 30

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【技術分野】

##### 【0001】

本発明は、エンジン油に使用される改良された分散性添加剤組成物に関するものであり、またその製造方法にも関する。

##### 【背景技術】

##### 【0002】

潤滑油組成物の配合において、窒素を含有する分散剤および/または清浄剤を用いることが知られている。公知の多数の清浄分散剤化合物は、アルケニルコハク酸もしくは無水物とアミンもしくはポリアミンとを反応させて、選択した反応条件で決まるようなアルケニルコハク酸イミドまたはアルケニルスクシンアミド酸を生成させることに基づいている。潤滑剤製造業者が直面する一つの問題は、内燃機関における粒子状物質の分散性にある。充分な粒子状物質分散性を達成することができなければ、フィルタ詰りやスラッジの堆積、油増粘が生じる可能性がある。 40

##### 【0003】

特許文献1には、主要量の潤滑粘度の油、および少量の酸化防止・分散添加剤と分散添加剤の相乗作用的組合せであって、(i)ポリイソブチレンコハク酸イミド(PIBSA D)と(ii)エチレン-プロピレンコハク酸イミド(LEPSAD)とからなる組合せを

含有する潤滑油組成物が開示されている。

【0004】

特許文献2には、C<sub>3</sub> - C<sub>10</sub>アルファ - モノオレフィンと任意に、ホルムアルデヒド化合物およびアミノ - 芳香族ポリアミン化合物と反応した非共役ジエンもしくはトリエンとの酸化エチレン共重合体もしくは三元共重合体を含有する添加剤組成物が開示されている。

【0005】

特許文献3には、少なくとも一種のモノエチレン性不飽和C<sub>4</sub> - C<sub>6</sub>ジカルボン酸もしくはその無水物と、オリゴマーと一種のモノエチレン性不飽和化合物とのラジカル共重合により得られた共重合体が開示されている。

【0006】

特許文献4には、潤滑油、および少なくとも一種のモノエチレン性不飽和C<sub>4</sub> - C<sub>6</sub>ジカルボン酸もしくはその無水物と、オリゴマーと一種のモノエチレン性不飽和化合物とのラジカル共重合により得られた共重合体を、更にアミンと反応させた共重合体を含有する潤滑油組成物が開示されている。

【0007】

特許文献5には、分散剤の三元共重合体、およびその三元共重合体から誘導されたポリコハク酸イミド組成物が開示されている。三元共重合体は、不飽和酸性試薬と1 - オレフィンと1, 1 - 二置換オレフィンとを、ラジカル開始剤の存在下でラジカル共重合させることにより得られる。

【0008】

特許文献6には、(i)ラジカル開始剤で共重合させたオレフィンと不飽和カルボン酸アシル化剤単量体、および(ii)ポリオレフィンとアシル化剤を、出発ポリオレフィンの少なくとも75モル%が炭化水素置換コハク酸アシル化剤に変換されるような条件下で反応させて製造された非環式炭化水素置換コハク酸アシル化剤と、ポリアミンとから製造されたコハク酸イミド、の反応生成物である潤滑油添加剤組成物が開示されている。

【0009】

特許文献7には、ポリアルケンと不飽和酸性試薬を共重合させた後、如何なる未反応ポリアルケンについても不飽和酸性試薬と高温、強酸の存在下で反応させることが開示されている。

【0010】

特許文献8及び特許文献9には、官能基が共重合体にグラフトしている誘導体化したエチレン - アルファオレフィン共重合体の混合物が開示されている。官能化した共重合体を、アミン、ポリオール、アミノアルコール等を含むアルコールのうちの少なくとも一種と混合して、多機能の粘度指数向上添加剤成分を生成させている。

【0011】

特許文献10には、不飽和酸性反応体と、高分子量オレフィン全体のうちの少なくとも20%がアルキルビニリデン異性体からなる高分子量オレフィンとの新規な共重合体が開示され、そしてその共重合体は、分散剤として潤滑油や燃料に有用であり、またポリコハク酸イミドおよび潤滑油や燃料に有用な別の後処理添加剤を製造するのに使用することもできる。

【0012】

【特許文献1】米国特許第6117825号明細書、リュウ、外

【特許文献2】米国特許第5139688号明細書、ネイルスニク

【特許文献3】米国特許第6512055号明細書、ギュンター、外

【特許文献4】米国特許第6284716号明細書、ギュンター、外

【特許文献5】米国特許第5792729号明細書、ハリソン、外

【特許文献6】米国特許第5670462号明細書、バー、外

【特許文献7】米国特許第6451920号明細書、ハリソン、外

【特許文献8】米国特許第5427702号明細書、チャン、外

10

20

30

40

50

【特許文献9】米国特許第5744429号明細書、チャン、外

【特許文献10】米国特許第5112507号明細書、ハリソン、外

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、エンジン油に使用される改良分散添加剤組成物に関するものであり、またその製造方法にも関する。

【課題を解決するための手段】

【0014】

最も広範な態様では、本発明は、下記からなる方法により製造された潤滑油添加剤組成物に関する：

(A) 下記の共重合体のうちの少なくとも一種を：

(i) 下記からなる成分のラジカル共重合により得られた共重合体：

(a) 少なくとも一種のモノエチレン性不飽和のC<sub>3</sub> - C<sub>28</sub>のモノカルボン酸もしくはそのエステル、またはC<sub>4</sub> - C<sub>28</sub>のジカルボン酸、その無水物もしくはエステル、

(b) 炭素原子約2～40個を含む少なくとも一種の1-オレフィン、または炭素原子約4～360個を含み、かつビニル、ビニリデンもしくはアルキルビニリデン基の形で共重合可能な末端基を持つ少なくとも一種のポリオレフィン、またはそれらの混合物、および

(c) (a)及び(b)の単量体と共に重合可能で、かつ下記からなる群より選ばれる少なくとも一種のモノオレフィン化合物：

(1) アルキル基がヒドロキシル、アミノ、ジアルキルアミノまたはアルコキシで置換されているかまたは未置換で、かつ炭素原子約1～約40個を含む、アルキルビニルエーテルおよびアリルアルキルエーテル、

(2) アルキル置換基が炭素原子約1～約40個を含む、炭素原子数約3～約10のモノエチレン性不飽和モノもしくはジカルボン酸のアルキルアミン及びN-アルキルアミド、

(3) 炭素原子数約1～約8のカルボン酸のN-ビニルカルボキサミド、

(4) N-ビニル置換窒素含有ヘテロ環化合物、および

(5) 炭素原子約2～約40個を含む少なくとも一種の1-オレフィン、または炭素原子約4～約360個を含み、かつビニル、ビニリデンもしくはアルキルビニリデン基の形で共重合可能な末端基を持つ少なくとも一種のポリオレフィン、またはそれらの混合物、ただし、用いるオレフィンは(i)(b)で用いるオレフィンと同一ではない；

(ii) 化合物(i)(a)と化合物(i)(b)をラジカル開始剤の存在下で反応させることにより得られた共重合体；

(iii) (a) 化合物(i)(a)を化合物(i)(b)または(i)(c)と、共重合体(i)または共重合体(ii)または両者の存在下で非ラジカル触媒反応で反応させることにより、あるいは(b)共重合体(i)または共重合体(ii)または両者を、化合物(i)(a)と化合物(i)(b)または(i)(c)との非ラジカル触媒反応による生成物と接触させることにより、得られた共重合体；

(B) 少なくとも二種のモノカルボン酸もしくはそのエステル、またはジカルボン酸、その無水物もしくはエステル、またはそれらの混合物と反応することができる少なくとも一種のエーテル化合物；および

(C) 少なくとも一種のモノカルボン酸もしくはそのエステル、またはジカルボン酸、その無水物もしくはエステルと反応することができる少なくとも一種の脂肪族化合物；と反応させる。

【0015】

また、本発明は、主要量の潤滑粘度の油、および少量の下記からなる方法により製造された潤滑油添加剤組成物を含む潤滑油組成物にも関する：

(A) 下記の共重合体のうちの少なくとも一種を：

10

20

30

40

50

(i) 下記からなる成分のラジカル共重合により得られた共重合体：

(a) 少なくとも一種のモノエチレン性不飽和のC<sub>3</sub> - C<sub>28</sub>のモノカルボン酸もしくはそのエステル、またはC<sub>4</sub> - C<sub>28</sub>のジカルボン酸、その無水物もしくはエステル、

(b) 炭素原子約2～約40個を含む少なくとも一種の1-オレフィン、または炭素原子約4～約360個を含み、かつビニル、ビニリデンもしくはアルキルビニリデン基の形で共重合可能な末端基を持つ少なくとも一種のポリオレフィン、またはそれらの混合物、および

(c) (a)及び(b)の単量体と共に重合可能で、かつ下記からなる群より選ばれる少なくとも一種のモノオレフィン化合物：

(1) アルキル基がヒドロキシル、アミノ、ジアルキルアミノまたはアルコキシで置換されているかまたは未置換で、かつ炭素原子約1～約40個を含む、アルキルビニルエーテルおよびアリルアルキルエーテル、

(2) アルキル置換基が炭素原子約1～約40個を含む、炭素原子数約3～約10のモノエチレン性不飽和モノもしくはジカルボン酸のアルキルアミン及びN-アルキルアミド、

(3) 炭素原子数約1～約8のカルボン酸のN-ビニルカルボキサミド、

(4) N-ビニル置換窒素含有ヘテロ環化合物、および

(5) 炭素原子約2～約40個を含む少なくとも一種の1-オレフィン、または炭素原子約4～約360個を含み、かつビニル、ビニリデンもしくはアルキルビニリデン基の形で共重合可能な末端基を持つ少なくとも一種のポリオレフィン、またはそれらの混合物、ただし、用いるオレフィンは(i)(b)で用いるオレフィンと同一ではない；

(ii) 化合物(i)(a)と化合物(i)(b)をラジカル開始剤の存在下で反応させることにより得られた共重合体；

(iii) (a) 化合物(i)(a)を化合物(i)(b)または(i)(c)と、共重合体(i)または共重合体(ii)または両者の存在下で非ラジカル触媒反応で反応させることにより、あるいは(b)共重合体(i)または共重合体(ii)または両者を、化合物(i)(a)と化合物(i)(b)または(i)(c)との非ラジカル触媒反応による生成物と接触させることにより、得られた共重合体；

(B) 少なくとも二種のモノカルボン酸もしくはそのエステル、またはジカルボン酸、その無水物もしくはエステル、またはそれらの混合物と反応することができる少なくとも一種のエーテル化合物；および

(C) 少なくとも一種のモノカルボン酸もしくはそのエステル、またはジカルボン酸、その無水物もしくはエステルと反応することができる少なくとも一種の脂肪族化合物；と反応させる。

#### 【0016】

また、本発明は、下記からなる潤滑油添加剤組成物の製造方法にも関する：

(A) 下記の共重合体のうちの少なくとも一種を：

(i) 下記からなる成分のラジカル共重合により得られた共重合体：

(a) 少なくとも一種のモノエチレン性不飽和のC<sub>3</sub> - C<sub>28</sub>モノカルボン酸もしくはそのエステル、またはC<sub>4</sub> - C<sub>28</sub>のジカルボン酸、その無水物もしくはエステル、

(b) 炭素原子約2～約40個を含む少なくとも一種の1-オレフィン、または炭素原子約4～約360個を含み、かつビニル、ビニリデンもしくはアルキルビニリデン基の形で共重合可能な末端基を持つ少なくとも一種のポリオレフィン、またはそれらの混合物、および

(c) (a)及び(b)の単量体と共に重合可能で、かつ下記からなる群より選ばれる少なくとも一種のモノオレフィン化合物：

(1) アルキル基がヒドロキシル、アミノ、ジアルキルアミノまたはアルコキシで置換されているかまたは未置換で、かつ炭素原子約1～約40個を含む、アルキルビニルエーテルおよびアリルアルキルエーテル、

(2) アルキル置換基が炭素原子約1～約40個を含む、炭素原子数約3～約1

10

20

30

40

50

0のモノエチレン性不飽和モノもしくはジカルボン酸のアルキルアミン及びN-アルキルアミド、

(3) 炭素原子数約1～約8のカルボン酸のN-ビニルカルボキサミド、

(4) N-ビニル置換窒素含有ヘテロ環化合物、および

(5) 炭素原子約2～約40個を含む少なくとも一種の1-オレフィン、または炭素原子約4～約360個を含み、かつビニル、ビニリデンもしくはアルキルビニリデン基の形で共重合可能な末端基を持つ少なくとも一種のポリオレフィン、またはそれらの混合物、ただし、用いるオレフィンは(i)(b)で用いるオレフィンと同一ではない；

(ii) 化合物(i)(a)と化合物(i)(b)をラジカル開始剤の存在下で反応させることにより得られた共重合体；

(iii) (a) 化合物(i)(a)を化合物(i)(b)または(i)(c)と、共重合体(i)または共重合体(ii)または両者の存在下で非ラジカル触媒反応で反応させることにより、あるいは(b)共重合体(i)または共重合体(ii)または両者を、化合物(i)(a)と化合物(i)(b)または(i)(c)との非ラジカル触媒反応による生成物と接触させることにより、得られた共重合体；

(B) 少なくとも二種のモノカルボン酸もしくはそのエステル、またはジカルボン酸、その無水物もしくはエステル、またはそれらの混合物と反応することができる少なくとも一種のエーテル化合物；および

(C) 少なくとも一種のモノカルボン酸もしくはそのエステル、またはジカルボン酸、その無水物もしくはエステルと反応することができる少なくとも一種の脂肪族化合物；と反応させる。

#### 【発明の効果】

#### 【0017】

本発明は、内燃機関において分散剤として有用な多機能の潤滑油添加剤を提供する。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0018】

本発明には種々の変更や別の形態が可能であるが、以下では本発明の特定の態様について詳細に説明する。だが、以下の特定の態様の説明は、本発明を開示の特定の形態に限定しようとするものではなく、むしろ反対に本発明は、添付した特許請求の範囲で規定した本発明の真意および範囲内に含まれる変更、同等及び別の形態全てを包含するものである。

#### 【0019】

#### 【定義】

説明に付随して使用する以下の用語を、次のように定義する。

#### 【0020】

「PIB」は、ポリイソブテンの略語である。

#### 【0021】

「PIBSA」は、ポリイソブテニルもしくはポリイソブチルコハク酸無水物の略語である。

#### 【0022】

「ポリPIBSA」は、本発明の範囲内で用いられる共重合体の部類を意味し、ポリイソブテンとモノエチレン性不飽和C<sub>3</sub>-C<sub>28</sub>モノカルボン酸もしくはそのエステルまたはC<sub>4</sub>-C<sub>28</sub>ジカルボン酸、その無水物もしくはエステルとの共重合体であって、カルボキシル基、好ましくはコハク酸基とポリイソブチル基とを持つ共重合体である。好ましいポリPIBSAは、ポリイソブテンと無水マレイン酸の共重合体であって下記一般式を有する。

#### 【0023】

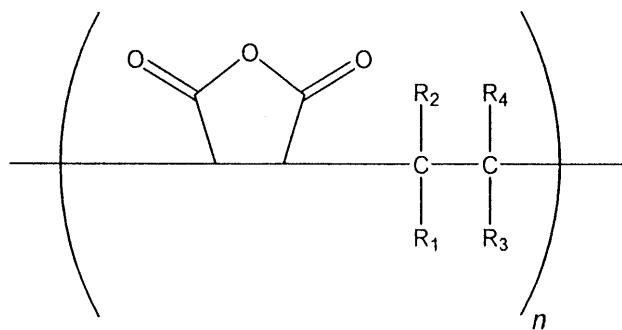
10

20

30

40

## 【化1】



10

## 【0024】

式中、 $n$  は 1 またはそれ以上であり、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および  $R_4$  は、水素、メチルおよび炭素原子数が少なくとも約 8、好ましくは炭素原子数が少なくとも約 30、より好ましくは炭素原子数が少なくとも約 50 のポリイソブチルから選ばれる、ただし、 $R_1$  と  $R_2$  の両方ともが水素で、 $R_3$  と  $R_4$  のうちの一方がメチルで他方がポリイソブチルであるか、あるいは  $R_3$  と  $R_4$  が水素で、 $R_1$  と  $R_2$  のうちの一方がメチルで他方がポリイソブチルである。ポリPIBSA共重合体は、交互共重合体でも、ブロック共重合体でも、ランダム共重合体でもよい。

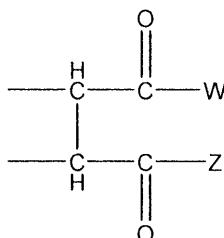
20

## 【0025】

「コハク酸基」は、下記式を有する基を意味する。

## 【0026】

## 【化2】



30

## 【0027】

式中、 $W$  および  $Z$  は、独立に  $-OH$ 、 $-Cl$ 、 $-O-$  アルキルからなる群より選ばれるか、あるいは共同して  $-O-$  となって無水コハク酸基を形成する。「 $-O-$  アルキル」は、炭素原子数約 1 ~ 約 40、好ましくは炭素原子数約 1 ~ 約 8 のアルコキシを含むことを意味する。

## 【0028】

「重合度」は、重合体鎖における平均の反復構造単位数を意味する。

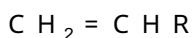
40

## 【0029】

「三元共重合体」は、少なくとも 3 種類の単量体のラジカル共重合から誘導された重合体を意味する。

## 【0030】

「1 - オレフィン」は、1 位に二重結合を持つ一不飽和オレフィンを意味する。アルファ - オレフィンとも呼ばれ、次のような構造を有する。



ただし、 $R$  はオレフィン分子の残部である。

## 【0031】

「1, 1 - 二置換オレフィン」は、二置換オレフィンを意味し、ビニリデンオレフィン

50

とも呼ばれ、次のような構造を有する。



ただし、 $R_5$ および $R_6$ は、同一でも異なっていてもよく、オレフィン分子の残部を構成する。好ましくは、 $R_5$ と $R_6$ のどちらかがメチル基で他方はメチル基ではない。

【0032】

「コハク酸イミド」には、多数のアミド、イミド等、および無水コハク酸とアミンの反応により生成するものが含まれると当該分野では解釈されている。ただし、主な生成物はコハク酸イミドであり、この用語は一般に、アルケニルもしくはアルキル置換コハク酸もしくはその無水物とアミンとの反応の生成物を意味すると受け取られている。アルケニルもしくはアルキルコハク酸イミドは多数の参考文献に開示され、当該分野でもよく知られている。コハク酸イミドのある基本的な種類、および「コハク酸イミド」なる技術用語に含まれる関連物質については、米国特許第2992708号、第3018291号、第3024237号、第3100673号、第3219666号、第3172892号及び第3272746号の各明細書に教示されていて、それらの開示内容も参照内容として本明細書の記載とする。

【0033】

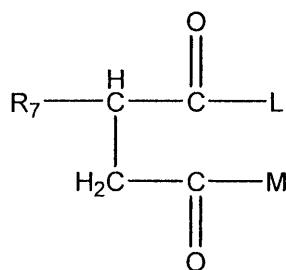
「ポリコハク酸イミド」は、コハク酸基含有共重合体とアミンとの反応生成物を意味する。

【0034】

「アルケニルもしくはアルキルコハク酸誘導体」は、下記式を有する構造を意味する。

【0035】

【化3】



10

20

30

【0036】

式中、 $R_7$ は、水素、メチルおよび炭素原子数が少なくとも約8、好ましくは炭素原子数が少なくとも約30、より好ましくは炭素原子数が少なくとも約50のポリイソブチルから選ばれ、 $L$ および $M$ は、独立に $-O H$ 、 $-C l$ 、 $-O-$ アルキルからなる群より選ばれるか、あるいは共同して $-O-$ であってアルケニルもしくはアルキルコハク酸無水物基を形成する。

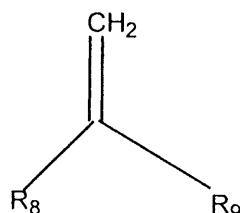
【0037】

「アルキルビニリデン」もしくは「アルキルビニリデン異性体」は、次のようなビニリデン構造を有するオレフィンを意味する。

40

【0038】

【化4】



【0039】

50

ただし、R<sub>8</sub>はアルキルもしくは置換アルキルである。R<sub>8</sub>は、一般に炭素原子数が少なくとも約5、好ましくは炭素原子数が少なくとも約30、より好ましくは炭素原子数が少なくとも約50であり、そしてR<sub>9</sub>は、炭素原子数約1～約6の低級アルキルである。

【0040】

「潤滑油に可溶性」とは、物質が潤滑油または燃料のような脂肪族及び芳香族炭化水素に、基本的にあらゆる比率で溶解することを意味する。

【0041】

「高分子量オレフィン類」は、それらの反応生成物を潤滑油可溶性とするのに充分な分子量と鎖長を持つオレフィン類（残存不飽和を持つ重合オレフィン類を含む）を意味する。一般には、炭素数約30もしくはそれ以上のオレフィンで充分である。

10

【0042】

「高分子量ポリアルキル」は、製造された充分な分子量の生成物が潤滑油に可溶性であるぐらい充分な分子量を持つポリアルキル基を意味する。これら高分子量ポリアルキル基は、一般に炭素原子数が少なくとも約30であり、好ましくは炭素原子数が少なくとも約50である。これら高分子量ポリアルキル基は、高分子量ポリオレフィンから誘導することができる。

【0043】

「アミノ」は、-NR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>（ただし、R<sub>10</sub>およびR<sub>11</sub>は独立に水素または炭化水素基である）を意味する。

【0044】

20

「アルキル」は、直鎖及び分枝鎖の両方のアルキル基を意味する。

【0045】

「低級アルキル」は、炭素原子数約1～約6のアルキル基を意味し、第一級、第二級及び第三級アルキル基が含まれる。代表的な低級アルキル基としては例えば、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、t-ブチル、n-ペンチル、イソ-ペンチル、およびn-ヘキシル等が挙げられる。

【0046】

「ポリアルキル」は、モノ-オレフィン、特には1-モノ-オレフィン、例えばエチレン、プロピレンおよびブチレン等の重合体または共重合体であるポリオレフィンから一般に誘導されたアルキル基を意味する。好ましくは、用いられるモノ-オレフィンは炭素原子数約2～約24であり、より好ましくは炭素原子数約3～約12である。より好ましいモノ-オレフィンとしては、プロピレン、ブチレン、特にはイソブチレン、1-オクテン、および1-デセンが挙げられる。そのようなモノ-オレフィンから製造された好ましいポリオレフィンとしては、ポリプロピレン、ポリブテン、特にはポリイソブテンが挙げられる。

30

【0047】

[潤滑油添加剤組成物]

本発明の一態様は、下記からなる方法により製造された油溶性の潤滑油添加剤組成物である：

(A) 下記の共重合体のうちの少なくとも一種を：

40

(i) 下記からなる成分のラジカル共重合により得られた共重合体：

(a) 少なくとも一種のモノエチレン性不飽和のC<sub>3</sub>～C<sub>28</sub>のモノカルボン酸もしくはそのエステル、またはC<sub>4</sub>～C<sub>28</sub>のジカルボン酸、その無水物もしくはエステル、

(b) 炭素原子約2～40個を含む少なくとも一種の1-オレフィン、または炭素原子約4～360個を含み、かつビニル、ビニリデンもしくはアルキルビニリデン基の形で共重合可能な末端基を持つ少なくとも一種のポリオレフィン、またはそれらの混合物、および

(c) (a)及び(b)の単量体と共重合可能で、かつ下記からなる群より選ばれる少なくとも一種のモノオレフィン化合物：

(1) アルキル基がヒドロキシル、アミノ、ジアルキルアミノまたはアルコキシ

50

で置換されているかまたは未置換で、かつ炭素原子1～40個を含む、アルキルビニルエーテルおよびアリルアルキルエーテル、

(2) アルキル置換基が炭素原子1～40個を含む、炭素原子数3～10のモノエチレン性不飽和モノもしくはジカルボン酸のアルキルアミン及びN-アルキルアミド、

(3) 炭素原子数1～8のカルボン酸のN-ビニルカルボキサミド、

(4) N-ビニル置換窒素含有ヘテロ環化合物、および

(5) 炭素原子約2～40個を含む少なくとも一種の1-オレフィン、または炭素原子約4～約360個を含み、かつビニル、ビニリデンもしくはアルキルビニリデン基の形で共重合可能な末端基を持つ少なくとも一種のポリオレフィン、またはそれらの混合物、ただし、用いるオレフィンは(i)(b)で用いるオレフィンと同一ではない；

(ii) 化合物(i)(a)と化合物(i)(b)をラジカル開始剤の存在下で反応させることにより得られた共重合体；

(iii) (a) 化合物(i)(a)を化合物(i)(b)または(i)(c)と、共重合体(i)または共重合体(ii)または両者の存在下で非ラジカル触媒反応で反応させることにより、あるいは(b)共重合体(i)または共重合体(ii)または両者を、化合物(i)(a)と化合物(i)(b)または(i)(c)との非ラジカル触媒反応による生成物と接触させることにより、得られた共重合体；

(B) 少なくとも二種のモノカルボン酸もしくはそのエステル、またはジカルボン酸、その無水物もしくはエステル、またはそれらの混合物と反応することができる少なくとも一種のエーテル化合物；および

(C) 少なくとも一種のモノカルボン酸もしくはそのエステル、またはジカルボン酸、その無水物もしくはエステルと反応することができる少なくとも一種の脂肪族化合物；と反応させる。

#### 【0048】

##### (共重合体(i))

(a) モノエチレン性不飽和モノカルボン酸もしくはそのエステル、またはジカルボン酸、その無水物もしくはエステル

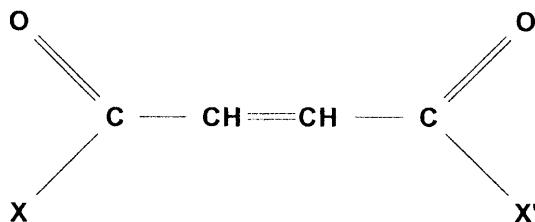
本発明では、共重合体(i)の共重合体を製造するのに、少なくとも一種のモノエチレン性不飽和のC<sub>3</sub>～C<sub>28</sub>のモノカルボン酸もしくはそのエステル、またはC<sub>4</sub>～C<sub>28</sub>のジカルボン酸、その無水物もしくはエステルが使用される。少なくとも一種のモノエチレン性不飽和のC<sub>3</sub>～C<sub>28</sub>のモノカルボン酸もしくはそのエステル、またはC<sub>4</sub>～C<sub>28</sub>のジカルボン酸、その無水物もしくはエステルは、ジカルボン酸、その無水物もしくはエステルであることが好ましい。

#### 【0049】

好ましいジカルボン酸、その無水物もしくはエステルの一般式は、次の通りである。

#### 【0050】

##### 【化5】



#### 【0051】

式中、XとX'のうちの少なくとも一方が、反応してアルコールをエステル化したり、アンモニアまたはアミンとアミドまたはアミン塩を形成したり、反応性金属または塩基的に反応する金属化合物と金属塩を形成したり、あるいはアシル化剤として機能することが

10

20

30

40

50

できる基である限り、XおよびX'は同じであっても異なっていてもよい。一般にXおよび/またはX'は、-OH、-O-炭化水素、OM<sup>+</sup>（ただし、M<sup>+</sup>は一価の金属、アンモニウムまたはアミンカチオンを表す）、-NH<sub>2</sub>、-Cl、-Brであり、また一緒にXおよびX'は、無水物を形成するように-O-であってもよい。好ましくは、XおよびX'は両カルボン酸官能基がアシル化反応にたずさわることができるようなものである。無水マレイン酸は好ましい反応体である。他の好適な反応体としては、モノフェニルマレイン酸無水物；モノメチル、ジメチル、モノクロロ、モノブロモ、モノフルオロ、ジクロロ及びジフルオロマレイン酸無水物；N-フェニルマレイミドおよび他の置換マレイミド、イソマレイミド；フマル酸、マレイン酸、マレイン酸及びフマル酸水素アルキル、フマル酸及びマレイン酸ジアルキル、フマロニル酸およびマレインアニル酸；並びにマレオニトリルおよびフマロニトリルのような電子欠乏オレフィンを挙げることができる。  
10

## 【0052】

(a)に適した単量体は、炭素原子数約4～28のモノエチレン性不飽和ジカルボン酸もしくは無水物であり、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、メサコン酸、メチレンマロン酸、シトラコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸およびメチレンマロン酸無水物、およびこれら相互の混合物からなる群より選ばれ、その中でも無水マレイン酸が好ましい。

## 【0053】

他の好適な単量体は、モノエチレン性不飽和のC<sub>3</sub>～C<sub>28</sub>のモノカルボン酸であり、アクリル酸、メタクリル酸、ジメタクリル酸、エチルアクリル酸、クロトン酸、アリル酢酸およびビニル酢酸からなる群より選ばれ、その中でもアクリル酸およびメタクリル酸が好ましい。  
20

## 【0054】

好適な単量体の別の群は、モノエチレン性不飽和のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のモノもしくはC<sub>4</sub>～C<sub>10</sub>のジカルボン酸のC<sub>1</sub>～C<sub>40</sub>アルキルエステル、例えばアクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシル、および炭素原子数約14～28の工業用アルコール混合物のエステル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸オクタデシル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸モノデシル、マレイン酸ジドデシル、マレイン酸モノオクタデシル、およびマレイン酸ジオクタデシルである。  
30

## 【0055】

## (b) 1-オレフィンまたはポリオレフィン

本発明では、炭素原子約2～40個を含む少なくとも一種の1-オレフィン、もしくは炭素原子約4～360個を含み、かつビニル、ビニリデンもしくはアルキルビニリデン基の形で共重合可能な末端基を持つ少なくとも一種のポリオレフィンが用いられる。

## 【0056】

共重合体(i)を製造するのに適した1-オレフィン類は、炭素原子約2～約40個、好ましくは炭素原子約6～約30個を含み、例えばデセン、ドデセン、オクタデセン、およびC<sub>20</sub>～C<sub>24</sub>の1-オレフィンとC<sub>24</sub>～C<sub>28</sub>の1-オレフィンの混合物があり、より好ましくは炭素原子約10～約20個を含む。アルファオレフィンとしても知られている1-オレフィンは、数平均分子量が100～4500もしくはそれ以上の範囲にあることが好ましく、より好ましくは分子量が200～2000の範囲にある。例えば、アルファオレフィンはパラフィンろうの熱分解から得られる。一般に、これらオレフィンの長さは炭素原子約5～約20個の範囲にある。アルファオレフィンの別の製造法はエチレン生長法であり、炭素数が偶数のオレフィンを与える。オレフィンの別の製造法は、アルファオレフィンを公知のジーグラー触媒など適当な触媒で二量化することにある。内部オレフィンは、アルファオレフィンをシリカなど好適な触媒で異性化することにより容易に得られる。C<sub>6</sub>～C<sub>30</sub>の1-オレフィンが好ましく用いられる、というのは、これらの物質は市販されていて容易に入手でき、また分子尾の長さと三元共重合体の非極性溶媒中の溶解度と  
40

の望ましいバランスを与えるからである。オレフィンの混合物も用いることができる。

【0057】

共重合体(i)を製造するのに適したポリオレフィン類は、炭素原子約4～約360個を含むポリオレフィンである。これら重合体の数平均分子量( $M_n$ )は、約56乃至約5000g/molである。これらの例としては、エチレン、イソブテンを含むブテンのオリゴマー、およびペンテン、ヘキセン、オクテン及びデセンの分枝異性体のオリゴマー(ただし、オリゴマーの共重合可能な末端基はビニル、ビニリデンもしくはアルキルビニリデン基の形で存在する)、炭素原子数約9～約200のオリゴプロパン及びオリゴプロパン混合物があり、そして特にはオリゴイソブテン、例えば獨国特許出願第D E - A 2 7 0 2 6 0 4号明細書(対応する米国特許第4 1 5 2 4 9 9号明細書)に従って得られるものが好ましい。上記オリゴマーの混合物も適していて、例えばエチレンと他のアルファオレフィンの混合物がある。他の好適なポリオレフィンは米国特許第6 0 3 0 9 3 0号明細書に記載されていて、その内容も参考内容として本明細書の記載とする。オリゴマーの分子量は、ゲル透過クロマトグラフィーにより従来の方法で決定することができる。

【0058】

不飽和モノもしくはジカルボン酸反応体と反応する共重合可能なポリオレフィンは、C<sub>2</sub>～C<sub>8</sub>のモノ-オレフィン、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンおよびペンテンを主要量で含む重合体である。これら重合体は、ポリイソブチレンのような単独重合体であっても、また2以上のそのようなオレフィンの共重合体、例えばエチレンとプロピレン、ブチレンおよびイソブチレン等との共重合体であってもよい。

【0059】

ポリオレフィン重合体は通常、炭素原子約4～約360個を含んでいるが、好ましくは炭素原子8～200個、より好ましくは炭素原子約12～約175個を含んでいる。

【0060】

本発明の共重合体を製造するのに使用される高分子量のオレフィン類は、一般に分子量が異なる別個の分子の混合物であるので、得られた個々の共重合体分子は一般に、分子量の異なる高分子量ポリアルキル基の混合物を含んでいる。また、重合度の異なる共重合体分子の混合物も生成する。

【0061】

本発明の共重合体の平均重合度は、1もしくはそれ以上であり、好ましくは約1.1乃至約2.0、より好ましくは約1.5乃至約1.0である。

【0062】

(c)モノ-オレフィン化合物

本発明には、(a)および(b)の単量体と共重合可能で、かつ下記からなる群より選ばれる少なくとも一種のモノオレフィン化合物が用いられる。

【0063】

(1)アルキルビニルエーテルおよびアリルアルキルエーテル(ただし、アルキル基はヒドロキシル、アミノ、ジアルキルアミノまたはアルコキシで置換されているもしくは未置換で、かつ炭素原子約1～約40個を含む)

好適な単量体としては次のものが挙げられる：アルキル基が炭素原子数約1～約40であるビニル及びアリルアルキルエーテルも適していて、アルキル基は更に、ヒドロキシル、アミノ、ジアルキルアミノまたはアルコキシなどの置換基を持っていてもよい。例としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、2-(ジエチルアミノ)エチルビニルエーテル、2-(ジ-n-ブチルアミノ)エチルビニルエーテル、および対応するアリルエーテル類がある。

【0064】

(2)炭素原子数約3～約10のモノエチレン性不飽和モノもしくはジカルボン酸のアルキルアミン及びN-アルキルアミド(ただし、アルキル置換基は炭素原子約1～約40

個を含む)

単量体の別の群は、モノエチレン性不飽和のC<sub>3</sub> - C<sub>10</sub>のモノもしくはジカルボン酸のC<sub>1</sub> - C<sub>40</sub>のアルキルアミン及びC<sub>1</sub> - C<sub>40</sub>のN - アルキルアミドからなり、例えばアクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジブチルアミノエチル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N - t e r t - ブチルアクリルアミド、N - オクチルアクリルアミド、N, N' - ジブチルアクリルアミド、N - ドデシルメタクリルアミド、およびN - オクタデシルメタクリルアミドがある。

【0065】

(3) 炭素原子数約1～約8のカルボン酸のN - ビニルカルボキサミド

単量体の別の群としては次のものが挙げられる：炭素原子数約1～約8のカルボン酸のN - ビニルカルボキサミド、例えばN - ビニルホルムアミド、N - ビニル - N - メチルホルムアミド、N - ビニルアセトアミド、N - ビニル - N - メチルアセトアミド、N - ビニル - N - エチルアセトアミド、N - ビニル - N - メチルプロピオニアミド、およびN - ビニルプロピオニアミド。

10

【0066】

(4) N - ビニルで置換された窒素含有ヘテロ環化合物

単量体の別の群としては次のものが挙げられる：窒素含有ヘテロ環を持つN - ビニル化合物、例えばN - ビニルイミダゾール、N - ビニルメチルイミダゾール、N - ビニルピロリドン、およびN - ビニルカプロラクタム。

【0067】

20

(5) 炭素原子約2～40個を含む少なくとも一種の1 - オレフィン、または炭素原子約4～約360個を含み、かつビニル、ビニリデンもしくはアルキルビニリデン基の形で共重合可能な末端基を持つ少なくとも一種のポリオレフィン、またはそれらの混合物(ただし、用いられるオレフィンは(i)(b)で用いられたオレフィンと同一ではない)

好適な1 - オレフィンは、炭素原子約2～40個、好ましくは炭素原子約8～約30個を含み、例えばデセン、ドデセン、オクタデセン、およびC<sub>20</sub> - C<sub>24</sub>の1 - オレフィンとC<sub>24</sub> - C<sub>28</sub>の1 - オレフィンの混合物がある。アルファオレフィンとしても知られている1 - オレフィンは、数平均分子量が約28乃至約560の範囲にあることが好ましく、より好ましくは分子量が約112乃至約420の範囲にある。例えば、パラフィンろうの熱分解から得られたアルファオレフィンを用いることができる。一般に、これらオレフィンの長さは炭素原子約5～約20個の範囲にある。アルファオレフィンの別の製造法はエチレン生長法にあり、炭素数が偶数のオレフィンを与える。オレフィンの別の製造法は、アルファオレフィンを公知のジーグラー触媒など適当な触媒で二量化することによる。内部オレフィンは、アルファオレフィンをシリカなど好適な触媒で異性化することにより容易に得られる。C<sub>10</sub> - C<sub>30</sub>の1 - オレフィンが好ましく用いられる、というのは、これらの物質は市販されていて容易に入手でき、また分子尾の長さと三元共重合体の非極性溶媒中の溶解度との望ましいバランスを与えるからである。オレフィンの混合物も適している。

30

【0068】

共重合体(i)の製造

40

共重合体反応体(i)は、これらに限定されるものではないが、次の特許文献(その内容も参照内容として本明細書の記載とする)に開示されているような方法を含む、当該分野では説明されている公知の方法により製造することができる：米国特許第5792729号(ハリソン、外)、米国特許第6284716号(ギュンター、外)及び米国特許第6512055号(ギュンター、外)の各明細書。

【0069】

本発明の一態様では、共重合体反応体はポリアルケニルコハク酸無水物三元共重合体である。これら三元共重合体は、前述したように単量体(a)乃至(c)のうちの少なくとも一種から構成される。

【0070】

50

一般に本発明の三元共重合体は、(a)乃至(c)の各群からの単量体を少なくとも一種含んでいる。一般にこれらの成分は反応して三元共重合体を形成し、該共重合体は、ランダム三元共重合体、交互三元共重合体またはブロック三元共重合体であってよく、公知の共重合体の製造方法により製造することができる。さらに、単量体(a)と(b)および単量体(a)と(c)からなる共重合体が、少ない割合で生成することもありうる。成分(a)のモノカルボン酸もしくはそのエステルまたはジカルボン酸もしくはその無水物もしくはエステルは、前に開示したものの中から選ばれるが、好ましくは無水マレイン酸である。成分(b)の1-オレフィンまたはポリオレフィンは、好ましくはポリブテンである。成分(c)のモノオレフィンとして好ましいのは、炭素原子約12~18個を含む線状アルファオレフィンである。

10

## 【0071】

三元共重合体の重合度は広範囲にわたって変えることができる。好ましくは、重合度は約2乃至約10である。一般に、三元共重合体の重合度は重合温度が増加するにつれて減少する。

## 【0072】

三元共重合は好適なラジカル開始剤の存在下で行われる。好適な重合開始剤の例としては、過酸化化合物、例えばtert-ブチルペルピバレート、tert-ブチルペルネオセカノエート、tert-ブチルペルエチルヘキサノエート、tert-ブチルペルイソブチレート、ジ-tert-ブチルペルオキシド、ジ-tert-アミルペルオキシド、ジアセチルペルオキシジカルボネート、およびジシクロヘキシルジカルボネート、もしくはアゾ化合物、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリルがある。開始剤は単独でも、あるいは相互の混合物としても使用することができる。レドックス補助開始剤が存在してもよい。好ましい開始剤は、ジ(t-ブチル)ペルオキシド、ジクミルペルオキシドなどの過酸化物型開始剤、またはイソブチルニトリル型開始剤などのアゾ型開始剤である。ポリ1-オレフィン共重合体の製造方法が、例えば米国特許第3560455号及び第4240916号の各明細書に記載されていて、その内容も全て参照内容として本明細書の記載とする。三元共重合体を製造するのにそれらの方法を使用することができよう。両特許文献には各種の開始剤も記載されている。

20

## 【0073】

反応に第二のオレフィンが用いられる場合には、共重合体(i)は、以下に記載する共重合体(ii)と同じ方法で製造することができる。

30

## 【0074】

## (共重合体(ii))

本発明の別の態様では、共重合体反応体は、(a)少なくとも一種のモノエチレン性不飽和C<sub>3</sub>-C<sub>28</sub>のモノカルボン酸もしくはそのエステル、またはC<sub>4</sub>-C<sub>28</sub>のジカルボン酸、その無水物もしくはエステルと、(b)プロパンまたは炭素原子数約4~約10の分枝1-オレフィンのうちの少なくとも3個のオレフィン分子からなり、数平均分子量M<sub>n</sub>が約112乃至約5000で、かつ共重合可能な末端基をビニル、ビニリデンもしくはアルキルビニリデン基の形で持つ少なくとも一種の共重合可能な重合体とを、ラジカル開始剤の存在下で反応させることにより得られた共重合体である。

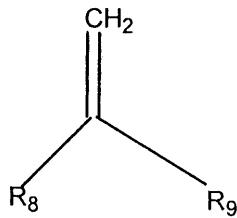
40

## 【0075】

従って、好ましい本発明の共重合体は、例えば次のようなアルキルビニリデン構造中に、不飽和が高い割合で、少なくとも約20%ある「反応性」高分子量オレフィンと、不飽和酸性反応体とをラジカル開始剤の存在下で反応させることにより製造される。

## 【0076】

【化6】



【0077】

ただし、R<sub>8</sub>およびR<sub>9</sub>は、得られる分子を潤滑油や燃料中で安定とするのに充分な鎖長を持つアルキルまたは置換アルキルであり、よってR<sub>8</sub>は、一般に炭素原子数が少なくとも約30、好ましくは炭素原子数が少なくとも約50であり、そしてR<sub>9</sub>は、炭素原子数約1～約6の低級アルキルである。

【0078】

一般に共重合体生成物は、交互にポリアルキレン基とコハク酸基を持ち、平均重合度が1以上である。

【0079】

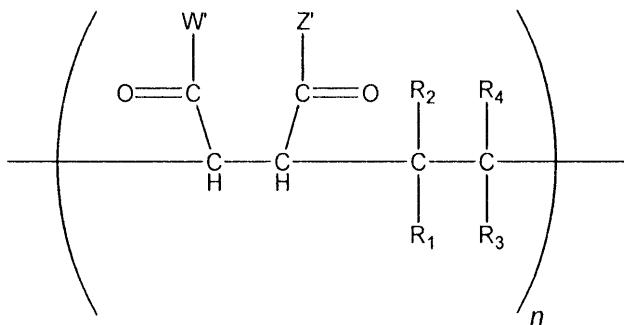
好ましい本発明の共重合体(ii)は、下記一般式を有する。

【0080】

【化7】

10

20



30

【0081】

式中、W'およびZ'は、独立に-OH、-O-アルキルからなる群より選ばれるか、あるいは共同して-O-であって無水コハク酸基を形成し、nは1またはそれ以上であり、そしてR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は、水素、炭素原子数約1～約40のアルキルおよび高分子量ポリアルキルから選ばれる、ただし、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>両方ともが水素で、R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>のうちの一方が炭素原子数約1～約6の低級アルキルで他方が高分子量ポリアルキルであるか、あるいはR<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>が水素で、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>のうちの一方が炭素原子数約1～6の低級アルキルで他方が高分子量ポリアルキルである。

【0082】

共重合体(ii)は、交互共重合体でも、ブロック共重合体でも、またはランダム共重合体でもよい。

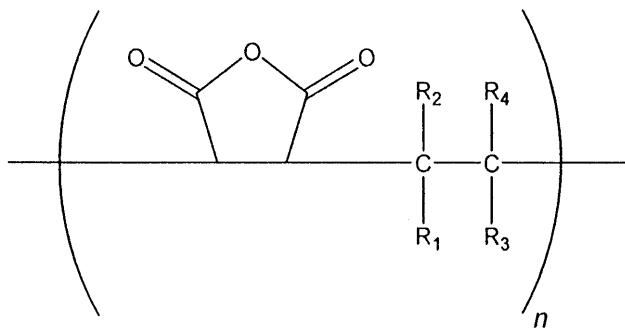
【0083】

好ましい態様では、反応体として無水マレイン酸が使用されると、反応により主として下記式を持つ共重合体が生成する。

【0084】

40

## 【化8】



10

## 【0085】

式中、 $n$ は、約1～約100であり、好ましくは約2～約20、より好ましくは約2～約10であり、そして $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ は、水素、炭素原子数約1～約6の低級アルキルおよび高分子量ポリアルキルから選ばれる、ただし、 $R_1$ と $R_2$ の両方ともが水素で、 $R_3$ と $R_4$ のうちの一方が炭素原子数約1～約6の低級アルキルで他方が高分子量ポリアルキルであるか、あるいは $R_3$ と $R_4$ が水素で、 $R_1$ と $R_2$ のうちの一方が低級アルキルで他方が高分子量ポリアルキルである。

## 【0086】

20

高分子量ポリアルキル基は、炭素原子数が少なくとも約30（より好ましくは、炭素原子数が少なくとも約50）であることが好ましい。好ましい高分子量ポリアルキル基としてはポリイソブチル基が挙げられる。好ましいポリイソブチル基としては、平均分子量が約500乃至約5000のもの、より好ましくは約900乃至約2500のものが挙げられる。好ましい低級アルキル基としてはメチルおよびエチルが挙げられ、特に好ましい低級アルキル基としてメチルが挙げられる。

## 【0087】

30

オレフィン重合体の特に好ましい部類はポリブテン類からなり、イソブテンの重合により製造される。これらポリブテンは、当該分野の熟練者にはよく知られた容易に入手できる市販物質である。その開示は例えば米国特許第4152499号及び第4605808号の各明細書に見られ、その内容も好適なポリブテンの開示に関して参照内容として本明細書の記載とする。

## 【0088】

三元共重合体に高分子量で油溶性の尾部を付与するのに、1,1-二置換オレフィンを使用することが好ましい。1,1-二置換オレフィンの数平均 $M_n$ は約500乃至約5000であることが好ましい。特に有用な一つの1,1-二置換オレフィンは、メチルビニリデンポリイソブチレンなどの1,1-二置換ポリイソブチレンである。

## 【0089】

40

共重合可能な重合体は、高分子量オレフィンから誘導された高分子量ポリアルキル基を含んでいることが好ましい。本発明の共重合体の製造に使用される高分子量オレフィンは、得られた組成物が鉱油や燃料等に可溶性で混合性であるように充分に長い鎖長を有し、そして高分子量オレフィンのアルキルビニリデン異性体が全オレフィン組成物の少なくとも約20%を占めている。好ましくは、アルキルビニリデン異性体は全オレフィン組成物の少なくとも50%を占め、より好ましくは少なくとも70%を占めている。

## 【0090】

50

そのような高分子量オレフィンは一般に、分子量が異なる分子の混合物であり、鎖上の炭素原子6個当たり少なくとも1個の分枝、好ましくは鎖上の炭素原子4個当たり少なくとも1個の分枝を持つことができ、そして特に好ましいのは鎖上の炭素原子2個当たり約1個の分枝があることである。これら分枝鎖オレフィンは、炭素原子数約3～約6のオレフィンの重合により、好ましくは炭素原子数約3～約4のオレフィン、より好ましくはプロピレ

ンまたはイソブチレンの重合により製造されたポリアルケンからなることである。用いられる付加重合可能なオレフィンは普通は1-オレフィンである。分枝は炭素原子約1~約4個を持つことができ、通常は炭素原子約1~約2個を持ち、好ましくはメチルである。

【0091】

好ましいアルキルビニリデン異性体は、メチルもしくはエチルビニリデン異性体からなり、より好ましくはメチルビニリデン異性体からなる。

【0092】

本発明の共重合体を製造するのに使用される特に好ましい高分子量オレフィンは、より反応性の高いメチルビニリデン異性体を少なくとも約20%、好ましくは少なくとも約50%、より好ましくは少なくとも約70%含むポリイソブテンである。好適なポリイソブテンとしては、BF<sub>3</sub>触媒を用いて製造されたものが挙げられる。メチルビニリデン異性体が全組成物のうちの高い割合を占めるそのようなポリイソブテンの製造については、米国特許第4152499号及び第4605808号の各明細書に記載されている。

10

【0093】

共重合体(ii)の製造

上述したように、本発明の共重合体(ii)は、オレフィンと不飽和酸性反応体をラジカル開始剤の存在下で反応させることにより製造される。共重合体(ii)の製造方法については米国特許第5112507号明細書(ハリソン)に記載されていて、その内容も全て参照内容として本明細書の記載とする。

【0094】

20

反応は、約-30乃至約210、好ましくは約40乃至約160の温度で行うことができる。重合度は温度に反比例する。従って、好ましい高分子量共重合体を得るには低い反応温度を用いることが有利である。

【0095】

反応はそれだけで行うことができる、すなわち、高分子量オレフィンと酸性反応体とラジカル開始剤を適正な比率で一緒にしたのち反応温度で攪拌する。

【0096】

あるいは、溶媒中で反応を行ってもよい。好適な溶媒としては、反応体とラジカル開始剤とが溶解するようなものが挙げられ、アセトン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、トルエン、ジオキサン、クロロベンゼンまたはキシレン等を挙げることができる。反応が終了した後、揮発性成分を蒸留除去してもよい。溶媒を用いる場合には、溶媒は反応体および生成する生成物に不活性であることが好ましく、一般には有効な混合を確実にするのに充分な量で使用する。

30

【0097】

あるいは、希釈剤がラジカル重合を妨害する成分、例えば硫黄化合物および酸化防止剤等を含まない限り、鉱油などの希釈剤中で反応を行ってもよい。

【0098】

一般に、共重合は任意のラジカル開始剤によって開始することができる。そのような開始剤は当該分野ではよく知られている。ただし、使用する反応温度がラジカル開始剤の選択に影響を与えることがある。

40

【0099】

好ましいラジカル開始剤は、過酸化物型重合開始剤およびアゾ型重合開始剤である。所望により、放射線も反応を開始するのに使用することができる。

【0100】

過酸化物型ラジカル開始剤は有機物でも無機物でもよく、有機物は、一般式: R<sub>12</sub>OOR<sub>13</sub>(ただし、R<sub>12</sub>は任意の有機基であり、そしてR<sub>13</sub>は水素および任意の有機基からなる群より選ばれる)を有する。R<sub>12</sub>とR<sub>13</sub>は両方とも有機基であってもよく、好ましくは炭化水素基、アリール基およびアシル基であり、所望によりハロゲン等のような置換基を持つ。好ましい過酸化物としては、ジ-tert-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、およびジ-tert-アミルペルオキシドを挙げることができる。

50

## 【0101】

他の好適な過酸化物の例としては、限定するものではないが、ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、他の第三級ブチルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、第三級ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジアセチルペルオキシド、アセチルヒドロペルオキシド、ジエチルペルオキシカーボネート、および第三級ブチルペルベンゾエート等を挙げることができる。

## 【0102】

アゾ型化合物も、',', -アゾビスイソブチロニトリルで代表されるが、よく知られたラジカル促進物質である。これらアゾ化合物は、分子中に -N=N- 基が存在する化合物と定義することができる、ただし、残部は有機基で満たされ、そのうちの少なくとも一つは第三級炭素に結合していることが好ましい。他の好適なアゾ化合物としては、これに限定されるものではないが、p-プロモベンゼンジアゾニウムフルオロボレート、p-トリルジアゾアミノベンゼン、p-プロモベンゼンジアゾニウムヒドロキシド、アゾメタン、およびフェニルジアゾニウムハライドを挙げることができる。好適なアゾ型化合物の一覧表は、米国特許第2551813号明細書（ポール・ピンクニー、1951年5月8日発行）に見られる。

10

## 【0103】

放射線を除いて、用いられる開始剤の量は勿論、大部分は選択した特定の開始剤、使用される高分子オレフィンおよび反応条件に依存する。開始剤の通常の濃度は、開始剤のモル数対酸性反応体のモル数で0.001:1から0.2:1の間にあり、好ましい量は0.005:1から0.10:1の間にある。

20

## 【0104】

重合温度は、開始剤が分解して所望のラジカルが生成するほど充分に高くなければならない。例えば、開始剤としてベンゾイルペルオキシドを使用するとき、反応温度は約75から約90の間にあるのがよく、好ましくは約80から約85の間にあるが、それより高い温度も低い温度も用いることができて、適した広い温度範囲は約20から約200であり、好ましい温度は約50から約150の間にある。

## 【0105】

反応圧力は、溶媒を液相で維持するのに充分な圧力とすべきである。よって、圧力はほぼ大気圧から100psiもしくはそれ以上の間で変えることができる。

30

## 【0106】

反応時間は通常、酸性反応体と高分子量オレフィンから共重合体への実質的に完全な変換が生じるのに充分な時間である。反応時間は1から24時間の間が適していて、好ましい反応時間は2から10時間の間にある。

## 【0107】

上述したように、目的の反応は溶液型重合反応である。高分子量オレフィン、酸性反応体、溶媒および開始剤を任意の好適な方法で一緒にすることができる。重要な要因は、高分子量オレフィンと酸性反応体とをラジカル生成物質の存在下で充分に接触させることにある。例えば、酸性反応体、開始剤および溶媒の混合物に高分子量オレフィンを最初に全部添加したり、あるいは反応器に高分子量オレフィンを断続的または連続的に添加できるようなバッチ装置で反応を行うことができる。または、反応体を別の順序で一緒にしてもよく、例えば反応器内の高分子量オレフィンに酸性反応体と開始剤を添加してもよい。別の方法では、攪拌している反応器に反応混合物の成分を連続的に添加しながら、生成物の一部を連続的に回収容器または別の一連の反応器に取り出すことができる。また別の方法では、高分子量オレフィンを最初に反応器に加え、次に酸性反応体と開始剤を徐々に時間をかけて添加するようなバッチ操作で反応を実施してもよい。成分をチューブに沿って一箇所以上で添加するようなチューブ型反応器で、反応を好適に起こすこともできる。

40

## 【0108】

## (共重合体(iii))

ある態様では、共重合体反応体(iii)は、(a)化合物(i)(a)を化合物(i)(b)また

50

は(i)(c)と、共重合体(i)または共重合体(ii)または両者の存在下で非ラジカル触媒反応で反応させることにより、あるいは(b)共重合体(i)または共重合体(ii)または両者を、化合物(i)(a)と化合物(i)(b)または(i)(c)との非ラジカル触媒反応による生成物と接触させることにより得られる。

【0109】

共重合体(iii)の製造

共重合体(iii)の製造方法については、例えば米国特許第6451920号明細書(ハリソン、外)に記載されていて、その内容も全て参照内容として本明細書の記載とする。

【0110】

上記の作業工程(a)では、如何なる未反応オレフィンであれ、一般にはより封鎖されたオレフィン、すなわち、モノエチレン性不飽和C<sub>3</sub> - C<sub>28</sub>のモノカルボン酸もしくはそのエステルまたはC<sub>4</sub> - C<sub>28</sub>のジカルボン酸もしくはその無水物またはエステルとラジカル条件下で容易に反応しないベータ-ビニリデンを、加熱条件下、すなわち約180乃至約280の温度で、モノエチレン性不飽和のC<sub>3</sub> - C<sub>28</sub>のモノカルボン酸もしくはそのエステルまたはC<sub>4</sub> - C<sub>28</sub>のジカルボン酸もしくはその無水物もしくはエステルと反応させる。これらの条件は、熱的方法でPIBSAを製造するのに使用される条件と同様である。任意に、スルホン酸など強酸の存在下でこの反応を起こす。例えば、米国特許第6156850号明細書に記載がある。

10

【0111】

任意に、反応体を溶解させるのに溶媒を使用してもよい。反応溶媒は、酸性反応体と高分子量オレフィンの両方が溶解するものでなければならない。溶液重合反応で酸性反応体と高分子量オレフィンとの充分な接触をもたらすためには、それらを溶解させる必要がある。溶媒はまた、得られた共重合体が溶解するものでもなければならないことが分かっている。

20

【0112】

好適な溶媒としては、炭素原子数約6～約20の液体の飽和もしくは芳香族炭化水素、炭素原子数約3～約5のケトン、および分子当たり炭素原子数約1～約5、好ましくは分子当たり炭素原子数約1～約3の液体飽和脂肪族二ハロゲン化炭化水素を挙げることができる。「液体」とは、重合条件下で液体であることを意味する。二ハロゲン化炭化水素では、ハロゲンは隣接する炭素原子上にあることが好ましい。「ハロゲン」とは、F、ClおよびBrを意味する。溶媒の量は、酸性反応体と高分子量オレフィンが溶解でき、更に得られた共重合体も溶解できるような量でなければならない。溶媒と高分子量オレフィンとの体積比は、1:1から100:1の間にあることが適していて、好ましくは1.5:1から4:1の間にある。

30

【0113】

好適な溶媒の例としては、炭素原子数約3～約6のケトン、および炭素原子数約1～約5、より好ましくは炭素原子数約1～約3の飽和二塩素化炭化水素を挙げることができる。

【0114】

好適な溶媒の例としては、これらに限定されるものではないが、以下のものを挙げることができる：

40

1) ケトン、例：アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、およびメチルイソブチルケトン、

2) 芳香族炭化水素、例：ベンゼン、キシレン、およびトルエン、

3) 飽和二ハロゲン化炭化水素、例：ジクロロメタン、ジブロモメタン、1-ブロモ-2-クロロエタン、1,1-ジブロモエタン、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、1,3-ジブロモプロパン、1,2-ジブロモプロパン、1,2-ジブロモ-2-メチルプロパン、1,2-ジクロロプロパン、1,1-ジクロロプロパン、1,3-ジクロロプロパン、1-ブロモ-2-クロロプロパン、1,2-ジクロロブタン、1,5-ジブロモペンタン、および1,5-ジクロロペンタン、または

50

4) 上記の混合物、例：ベンゼンとメチルエチルケトン。

【0115】

相分離、溶媒蒸留および沈殿等の従来法によって、共重合体を溶媒および如何なる未反応酸性反応体からも分離することが好都合である。所望により、反応過程で分散剤および/または補助溶媒を使用してもよい。

【0116】

ポリイソブテニルコハク酸無水物 (P I B S A) は、共重合体反応体 (i) または (ii) に直接添加することができるが、一般にはここに開示する方法を含む公知の多数の方法により製造される。例えば、よく知られた熱的方法 (例えば、米国特許第3361673号明細書参照)、同じくよく知られた塩素化法 (例えば、米国特許第3172892号明細書参照)、熱的方法と塩素化法の組合せ (例えば、米国特許第3912764号明細書参照)、触媒強酸法 (例えば、米国特許第3819660号及び第6156850号各明細書参照)、およびラジカル法 (例えば、米国特許第5286799号及び第5319030号各明細書参照) がある。そのような組成物としては、一対一単量体付加物 (例えば、米国特許第3219666号及び第3381022号各明細書参照)、並びに高コハク酸比生成物である、アルケニル誘導置換基当り少なくとも1.3個のコハク酸基がアルケニル誘導置換基に付加した付加物 (例えば、米国特許第4234435号明細書参照) を挙げることができる。

【0117】

ポリアルキレンコハク酸無水物は、米国特許第4152499号明細書に開示されているように、高メチルビニリデンポリブテンから熱的に製造することもできる。この方法については、コハク酸比が1.3より低い場合は米国特許第5241003号明細書に、またコハク酸比が1.3より高い場合は欧州特許出願公開第E P 0 3 5 5 8 9 5号明細書に詳しく記述されている。欧州特許出願公開第E P 0 6 0 2 8 6 3号及び第E P 0 5 8 7 3 8 1号及び米国特許第5523417号の各明細書には、高メチルビニリデンポリブテンから製造したポリアルキレンコハク酸無水物から、ポリ無水マレイン酸樹脂を洗い出す方法が開示されている。コハク酸比が1.0のポリアルキレンコハク酸無水物が開示されている。高メチルビニリデンポリブテンからのポリアルキレンコハク酸無水物の一つの利点は、本質的に塩素を含まないで製造できることにある。米国特許第4234435号明細書には、数平均 ( $M_n$ ) が約1500乃至約3200の範囲にある好ましいポリアルケン誘導置換基が教示されている。ポリブテンでは、特に好ましい数平均 ( $M_n$ ) 範囲は約1700乃至約2400である。この特許文献にはまた、コハク酸イミドのコハク酸比は少なくとも1.3でなければならないとも教示されている。すなわち、ポリアルケン誘導置換基当量当りコハク酸基少なくとも1.3個であるべきである。最も好ましくは、コハク酸比は1.5乃至2.5である。

【0118】

その他の好適なアルケニルコハク酸無水物としては、米国特許第6030930号明細書に記載されているものが挙げられる。この製造に使用される代表的なアルケニルは、エチレンと1-ブテンの共重合体である。

【0119】

(B) エーテル化合物

本発明の一態様では、共重合体を更に、2個のコハク酸イミド基を結合することができるエーテル化合物と反応させることができる。好適なエーテル化合物としては、これらに限定されるものではないが、以下のものが挙げられる。

【0120】

ポリエーテルポリアミン

好適なポリエーテルアミンの例としては、下記構造を有する化合物が挙げられる。

【0121】

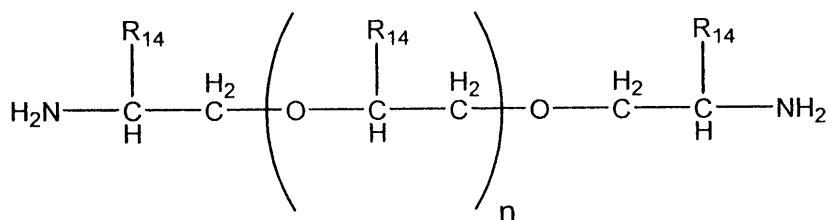
10

20

30

40

【化 9】



10

[ 0 1 2 2 ]

ただし、R<sub>14</sub>は独立に水素または炭素数約1～約4の炭化水素基であり、そしてnは重合度である。本発明に使用するのに適したポリエーテルポリアミンは、一般にエーテル単位を少なくとも約1個含み、好ましくはエーテル単位を約5～約100個、より好ましくは約10～約50個、そして更に好ましくは約15～約25個含む。

〔 0 1 2 3 〕

ポリエーテルポリアミンは、エチレンオキシド、プロピレンオキシドおよびブチレンオキシドなどのC<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>のエポキシドから誘導された重合体を基本とすることができます。ポリエーテルポリアミンの例としては、ジェファミン(Jeffamine、商品名)のブランド名で販売され、ハンストマン・コーポレーション(Hunstman Corporation)、テキサス州ハウストン所在より市販されているものがある。

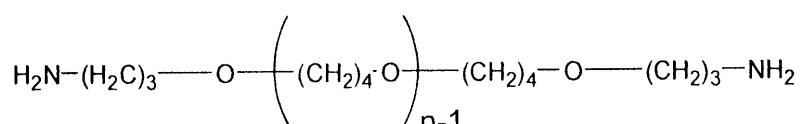
20

【 0 1 2 4 】

他の好適なポリエーテルアミンの例としては、下記構造を有するポリオキシテトラメチレンポリアミン化合物が挙げられる。

[ 0 1 2 5 ]

【化 10】



30

[ 0 1 2 6 ]

ただし、 $n$  は重合度（すなわち、単量体エーテル単位の数）である。

[ 0 1 2 7 ]

## ポリエーテルアミン誘導体

また、共重合体反応体をポリエーテルアミノアルコールもしくはアミノチオールと反応させてもよい。

[ 0 1 2 8 ]

## ポリエーテルアミノアルコール

40

一般に、還元アミノ化などの反応過程で化合物の末端アルコール基が完全にはアミンに変換されないときに、アミノアルコールが生成しうる。また、あるものはアミノ基から重合体鎖を開始して（すなわち、プロピレンもしくはエチレンオキシドを生長させて）、よって重合体鎖の一方の端部のアミノ（すなわち、開始剤）とアルコール末端とを持つか、あるいは複数のアルコール末端を持つ分子では内部にアミンを持つ。

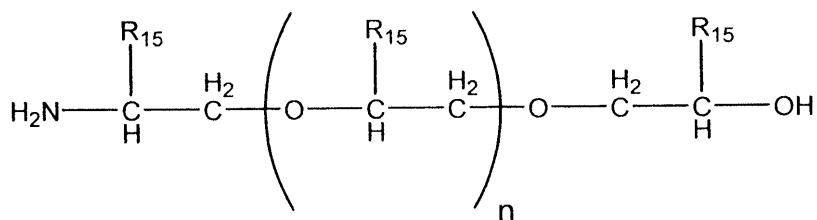
【 0 1 2 9 】

好適なポリエーテルアミノアルコールの例としては、下記構造を有する化合物が挙げられる。

[ 0 1 3 0 ]

50

【化 1 1】



10

【 0 1 3 1 】

ただし、R<sub>15</sub>は独立に水素または炭素数約1～約4の炭化水素基であり、そしてnは重合度である。本発明に使用するのに適したポリエーテルアミノアルコールは、一般にエーテル単位を少なくとも約1個含み、好ましくはエーテル単位を約5～約100個、より好ましくは約10～約50個、そして更に好ましくは約15～約25個含む。

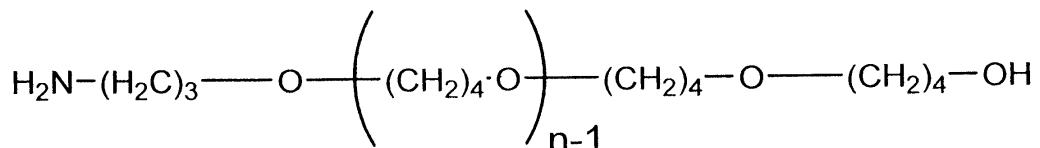
〔 0 1 3 2 〕

他の好適なポリエーテルアミノアルコールの例としては、下記構造を有するポリオキシテトラメチレンアミノアルコール化合物が挙げられる。

[ 0 1 3 3 ]

### 【化 1 2 】

20



【 0 1 3 4 】

ただし、 $\eta$  は重倉度である。

〔 0 1 3 5 〕

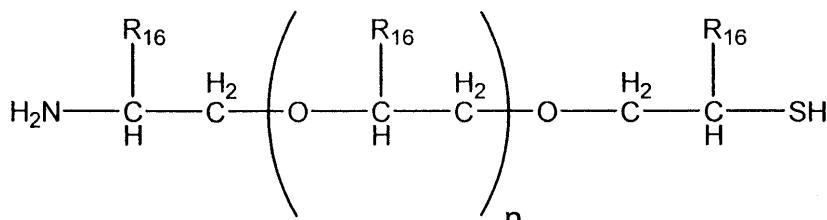
30

## ポリエーテルアミノチオール

好適なポリエーテルアミノチオールの例としては、下記構造を有する化合物が挙げられる。

[ 0 1 3 6 ]

### 【化 1 3】



40

[ 0 1 3 7 ]

ただし、 $R_{16}$ は独立に水素または炭素数約1～約4の炭化水素基であり、そしてnは重合度である。

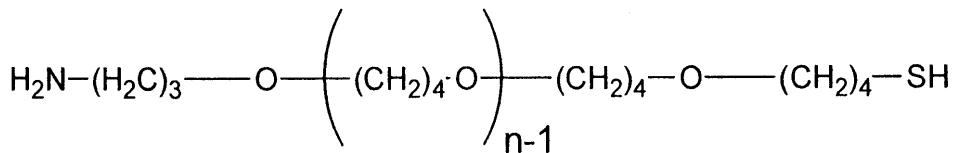
[ 0 1 3 8 ]

他の好適なポリエーテルアミノチオールの例としては、下記構造を有するポリオキシテトラメチレンアミノチオールが挙げられる。

50

【0139】

【化14】



【0140】

10

ただし、 $n$  は重合度である。

【0141】

本発明に使用するのに適したポリエーテルアミノチオールは、一般にエーテル単位を少なくとも約1個含み、好ましくはエーテル単位を約5～約100個、より好ましくは約10～約50個、そして更に好ましくは約15～約25個含む。

【0142】

エーテルポリアミン

エーテルジアミン

本発明のまた別の態様では、共重合体をエーテルジアミンと反応させてもよい。好適なジアミン、例えばデシルオキシプロピル-1,3-ジアミノプロパン、イソデシルオキシプロピル-1,3-ジアミノプロパン、イソドデシルオキシプロピル-1,3-ジアミノプロパン、ドデシル/テトラデシルオキシプロピル-1,3-ジアミノプロパン、イソトリデシルオキシプロピル-1,3-ジアミノプロパン、テトラデシルオキシプロピル-1,3-ジアミノプロパンを、共重合体と反応させる。

20

【0143】

エーテルトリアミン

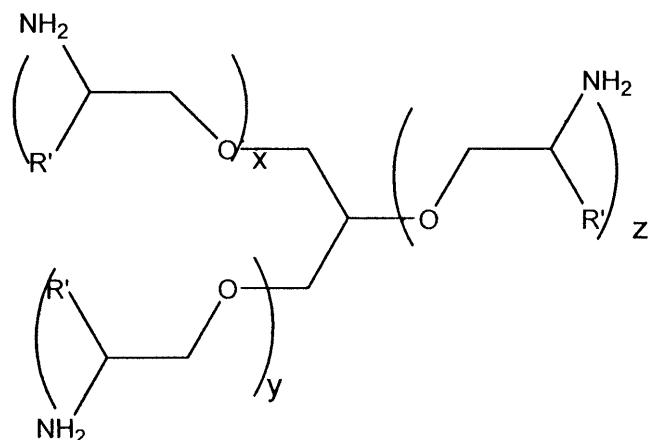
本発明のまた別の態様では、共重合体をエーテルトリアミンと反応させてもよい。好適なトリアミンとしては次のものを挙げることができる。

【0144】

【化15】

30

(i)



40

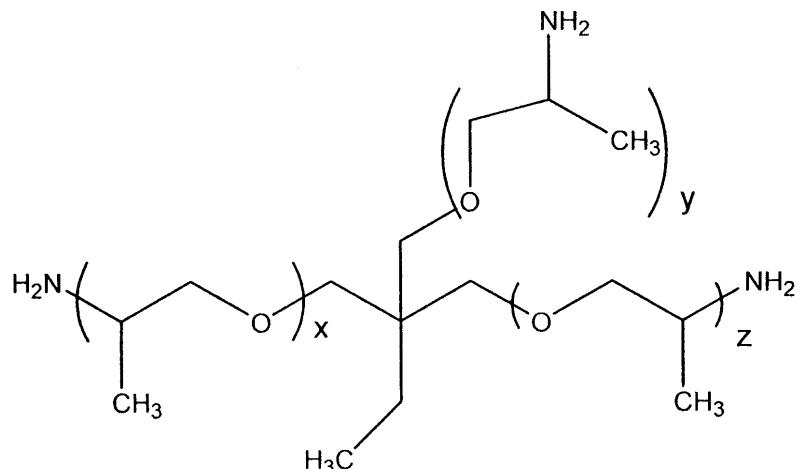
【0145】

ただし、 $R'$  は  $C_1 - C_6$  であり、 $x + y + z = 1 - 85$  である。

【0146】

## 【化16】

(ii)



10

## 【0147】

ただし、 $x + y + z =$  およそ 5 - 6 である。

## 【0148】

この種のトリアミンは、ハンツマン・ペトロケミカル・コーポレーション(Huntsman Petrochemical Corporation)、テキサス州ウッドランズより購入することができる。

20

## 【0149】

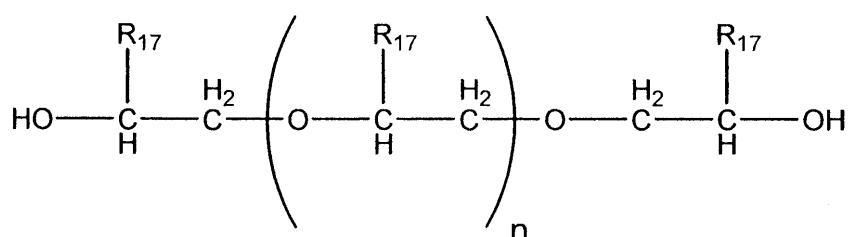
## ポリエーテルポリオール

本発明のまた別の態様では、共重合体を、少なくとも 2 個の末端ヒドロキシル基を含むポリエーテルと反応させてエステルを生成させる。ポリエーテルポリオールは下記構造を有する。

## 【0150】

## 【化17】

30



## 【0151】

ただし、 $R_{17}$  は独立に水素または炭素数約 1 ~ 約 4 の炭化水素基であり、そして  $n$  は重合度である。

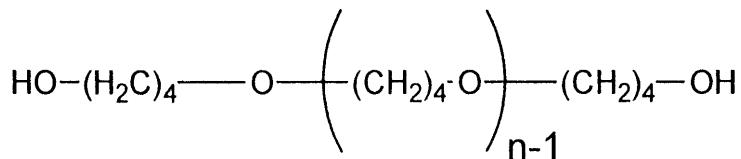
40

## 【0152】

他の好適なポリエーテルポリオールの例としては、下記構造を有するポリオキシテトラメチレンポリオール化合物、例えばデュポン・コーポレーション(DuPont Corporation)、デラウェア州ウィルミントンより購入できるテラタン(Terathane、商品名)と呼ばれるものが挙げられる。

## 【0153】

## 【化18】



## 【0154】

ただし、 $n$ は重合度である。

10

## 【0155】

好適なポリエーテルポリオールとしては、これらに限定されるものではないが、次のものが挙げられる：ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシブチレングリコール、およびポリオキシテトラメチレングリコール。

## 【0156】

本発明に用いられるポリエーテルポリオールの数平均分子量は、一般に約150乃至約500の範囲にあり、好ましくは約500乃至約2000の範囲にある。

## 【0157】

本発明に使用するのに適したポリエーテル化合物は、一般にエーテル単位を少なくとも1個含み、好ましくはエーテル単位を約5～約100個、より好ましくは約10～約50個、そして更に好ましくは約15～約25個含む。

20

## 【0158】

一般に、本発明に使用するのに適したポリエーテル化合物は、たった一つのエーテル種からでも、またはエーテル種の混合物からでも誘導することができ、例えばポリ(オキシエチレン-オキシプロピレン共重合)ジアミンがある。エーテル単位の混合物は、ブロック共重合体でも、ランダム共重合体でも、または交互共重合体でもよい。本発明に用いられるエーテル化合物は、少なくとも2個のカルボン酸基もしくはその無水物誘導体と反応することができるものである。

## 【0159】

一般に共重合体を、ポリエーテルポリアミン、ポリエーテルアミノアルコール、ポリエーテルアミノチオール、ポリエーテルポリオールまたはエーテルジアミンの混合物と反応させて、イミド、アミドおよびエステルの混合物を生成させることができる。

30

## 【0160】

## (C) 脂肪族化合物

本発明に用いられる脂肪族化合物は、少なくとも一種のモノカルボン酸もしくはそのエステルまたはジカルボン酸、その無水物もしくはエステルと反応することができる少なくとも1個の官能基を持っている。好ましくは、脂肪族化合物は1個以上のアミノ官能基、または1個以上のヒドロキシル官能基または両方を含んでいる。

## 【0161】

## アミノ脂肪族化合物

40

上記のエーテル化合物(すなわち、ポリエーテルポリアミン、ポリエーテルポリアミン誘導体、ポリエーテルポリオール、エーテルジアミンおよびエーテルトリアミン)に加えて、共重合体を脂肪族化合物とも反応させる。用いられる脂肪族化合物はアミノ脂肪族化合物であってもよい。

## 【0162】

アミノ脂肪族化合物は、(a)脂肪族モノアミン、(b)脂肪族ジアミン、(c)脂肪族ポリアミン、または(d)ポリアルキレンポリアミンからなる群より選ぶことができる。脂肪族モノアミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、および種々の高級アミンが挙げられる。ジアミンまたはポリアミンも用いることができる。それらはただ1個の反応性アミノ基、すなわち第一級もしくは第二級基、好ましくは第一級基を

50

持つことが好ましい。好適なジアミンの例としては、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノエチルアミン、ジエチルアミノエチルアミン、ジブチルアミノエチルアミン、1-(2-アミノエチル)ピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリドン、アミノエチルモルホリン、およびアミノプロピルモルホリンを挙げることができる。好ましくは、ただ1個の反応性アミノ基を持つ脂肪族アミンはN,N-ジメチルアミノプロピルアミン、またはアミノプロピルモルホリンである。

## 【0163】

さらに、アミノ脂肪族化合物はただ1個の末端アミノ基を含むポリエーテルであってもよい。

10

## 【0164】

ポリアルキレンポリアミンは、1モル当りアミン窒素原子を4個より多く、最大で1モル当りアミン窒素原子約12個を持つことが好ましい。最も好ましいのは、1モル当りアミン窒素原子約5~約7個を持つポリアミンである。ポリアミン1モル当りのアミン窒素原子の数は次のようにして計算される。

## 【0165】

ポリアミン1モル当りの窒素原子数 = %N × M<sub>pa</sub> / (14 × 100)

ここで、%N = ポリアミンまたはポリアミン混合物中のパーセント窒素

M<sub>pa</sub> = ポリアミンまたはポリアミン混合物の数平均分子量

## 【0166】

20

好適な脂肪族ポリアミンとしては、ポリアルキレンポリアミンが挙げられる。好ましいポリアルキレンポリアミンは炭素原子約4~約40個も含み、アルキレン単位当り炭素原子2~3個であることが好ましい。ポリアミンの炭素対窒素比は約1:1乃至約10:1であることが好ましい。

## 【0167】

好適な例としては次のものが挙げられる：テトラエチレンペニタアミン、ペニタエチレンヘキサアミン、および重質ポリアミンであるHPA（ダウ・ケミカル・カンパニー(Dow Chemical Company)、ミシガン州ミッドランド製）。そのようなアミンには、分枝鎖ポリアミン、および前述した炭化水素置換ポリアミンを含む置換ポリアミンなどの異性体も含まれる。

30

## 【0168】

第一級もしくは第二級アミノ基が1個より多く存在する場合には、反応条件および/または化学量論を油溶性が維持されるようなものとすべきである。

## 【0169】

## ヒドロキシ脂肪族化合物

上記のエーテル化合物（すなわち、ポリエーテル芳香族化合物）に加えて、任意に共重合体を、ヒドロキシ脂肪族化合物であってよい少なくとも一種の脂肪族化合物とも反応させることができる。

## 【0170】

本発明の方法に従って使用される一もしくは多官能性ヒドロキシル化合物には、第一級、第二級もしくは第三級アルコールが含まれる。

40

## 【0171】

好適なヒドロキシル脂肪族化合物としては、これらに限定されるものではないが、エタノール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、およびグリセロール等を挙げることができる。さらに、ヒドロキシル脂肪族化合物はただ1個の末端ヒドロキシル基を含むポリエーテルであってもよい。

## 【0172】

また、ヒドロキシル化合物は硫黄などのヘテロ原子を含んでいてもよい（例えば、ベータメルカプトエタノール）。

## 【0173】

50

### アミン官能基とヒドロキシ官能基両方を含む脂肪族化合物

本発明の別の態様では、脂肪族化合物は少なくとも1個のアミン基と少なくとも1個のヒドロキシル基を持っていてもよい。そのような化合物の例としては、これらに限定されるものではないが、エタノールアミン、ジエタノールアミン、およびトリエタノールアミン等が挙げられる。

#### 【0174】

##### [潤滑油添加剤組成物の製造方法]

潤滑油添加剤組成物は、反応体共重合体(例えは、前述した共重合体(i)、(ii)および(iii)のうちの少なくとも一種)を、任意に窒素でバージしながら反応器に充填し、そして約80乃至約170の温度で加熱することからなる方法により製造される。任意に希釈油を、任意に窒素でバージしながら同じ反応器に入れてもよく、それにより希釈した共重合体反応体が生成する。希釈した共重合体における希釈油の量は、最大で約80質量%であり、より好ましくは約20乃至約60質量%、最も好ましくは約30乃至約50質量%である。脂肪族化合物とエーテル化合物両方を、任意に窒素でバージしながら反応器に充填する。この混合物を窒素バージ下で約130乃至約200の範囲の温度に加熱する。任意に、混合物を約0.5乃至約2.0時間減圧にして余分な水分を取り除く。

10

#### 【0175】

また、反応体全部(反応体共重合体(i)、(ii)または(iii)、脂肪族化合物、およびエーテル化合物)を、所望の比率で反応器に同時に充填することからなる方法を使用して、潤滑油添加剤組成物を製造することもできる。混合および反応を容易にするために、一種以上の反応体を高温で充填することができる。反応体を反応器に入れながら、それらの混合を容易にするために静的混合機を使用することができる。反応を約130乃至約200の温度で約0.5乃至約2時間行う。任意に反応時間中、反応混合物を減圧にする。

20

#### 【0176】

脂肪族化合物に官能基が1個より多く存在する場合には、反応条件および/または化学量論を油溶性が維持されるようなものとすべきである。例えは、多官能性脂肪族化合物を使用するときには、リンカー基(すなわち、ポリエーテル化合物)と共に重合体を最初に反応器に充填して、多官能性脂肪族化合物の添加前に反応させることが好ましい。さらには、多官能性脂肪族化合物を反応器に充填するときに、一般に多官能性脂肪族化合物1分子当たり反応性モノエチレン性不飽和モノもしくはジカルボン酸官能基が約1分子あるような化学量論とすべきである。この反応順序と化学量論によって、未反応モノエチレン性不飽和モノもしくはジカルボン酸の座数を多官能性脂肪族化合物の反応座数に相関して制限することで、過剰な架橋が減少する。過剰な架橋の減少によりゲル形成の確率が低くなり、よって油溶性となる確率が高まる。

30

#### 【0177】

本発明の一態様では、脂肪族化合物が、少なくとも一種のモノカルボン酸もしくはそのエステルまたはジカルボン酸、その無水物もしくはエステルと反応できる官能基をただ1個含む場合には(例えは、N,N-ジメチル-1,3-アミノプロピルアミン)、化合物(i)(a)と化合物(i)(b)または(i)(c)との非ラジカル触媒反応による生成物を、共重合体(i)または共重合体(ii)または両者のいずれかと接触させるが、成分(B)(すなわち、ポリエーテル化合物)の添加前に、成分(C)(すなわち、脂肪族化合物)を存在させて接触させてもよい。

40

#### 【0178】

##### [その他の添加剤]

以下の添加剤成分は、本発明に好ましく用いることができる成分の幾つかの例である。これら添加剤の例は、本発明を説明するために記されるのであって、本発明を限定しようとするものではない。

#### 【0179】

##### 1) 金属清浄剤

硫化もしくは未硫化アルキルもしくはアルケニルフェネート、アルキルもしくはアルケ

50

ニル芳香族スルホネート、ホウ酸化スルホネート、多ヒドロキシアルキルもしくはアルケニル芳香族化合物の硫化もしくは未硫化金属塩、アルキルもしくはアルケニルヒドロキシ芳香族スルホネート、硫化もしくは未硫化アルキルもしくはアルケニルナフテネート、アルカノール酸の金属塩、アルキルもしくはアルケニル多酸の金属塩、およびそれらの化学的及び物理的混合物。

### 【0180】

#### 2) 酸化防止剤

酸化防止剤は、鉛油が実際の使用中に劣化する傾向を低減するものであり、金属表面のスラッジ及びワニス状堆積物のような酸化生成物および粘度の増加が劣化の証拠となる。本発明に使用できる酸化防止剤の例としては、これらに限定されるものではないが、フェノール型(フェノール系)酸化防止剤、例えば4,4'-メチレン-ビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-イソプロピリデン-ビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-ノニルフェノール)、2,2'-イソブチリデン-ビス(4,6-ジメチルフェノール)、2,2'-5-メチレン-ビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,6-ジ-tert-1-ジメチルアミノ-p-クレゾール、2,6-ジ-tert-4-(N,N'-ジメチルアミノメチルフェノール)、4,4'-チオビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルベンジル)-スルフィド、およびビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)を挙げることができる。ジフェニルアミン型酸化防止剤としては、これらに限定されるものではないが、アルキル化ジフェニルアミン、フェニル-アルファ-ナフチルアミン、およびアルキル化-アルファ-ナフチルアミンを挙げることができる。その他の型の酸化防止剤としては、金属ジチオカルバメート(例えば、亜鉛ジチオカルバメート)、および15-メチレンビス(ジブチルジチオカルバメート)が挙げられる。

### 【0181】

#### 3) 耐摩耗性添加剤

その名称が意味するように、これら添加剤は可動金属部分の摩耗を低減する。そのような添加剤の例としては、これらに限定されるものでないが、リン酸エステルおよびチオリン酸エステル及びそれらの塩、カルバメート、エステル、およびモリブデン錯体を挙げることができる。

### 【0182】

#### 4) さび止め添加剤(さび止め剤)

a) 非イオン性ポリオキシエチレン界面活性剤: 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エート、およびポリエチレングリコールモノオレエート。

b) その他の化合物: ステアリン酸およびその他の脂肪酸、ジカルボン酸、金属石鹼、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。

### 【0183】

#### 5) 抗乳化剤

アルキルフェノールと酸化エチレンの付加物、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、

10

20

30

40

50

およびポリオキシエチレンソルビタンエステル。

【0184】

6) 極圧耐摩耗剤 (E P / A W 剤)

硫化オレフィン、ジアルキル - 1 - ジチオリン酸亜鉛 (第一級アルキル、第二級アルキルおよびアリール型)、硫化ジフェニル、メチルトリクロロステアレート、塩素化ナフタレン、フルオロアルキルポリシロキサン、ナフテン酸鉛、中和もしくは部分中和リン酸エステル、ジチオリン酸エステル、および無硫黄リン酸エステル。

【0185】

7) 摩擦緩和剤

脂肪アルコール、脂肪酸 (ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸およびその他の脂肪酸もしくはそれらの塩)、アミン、ホウ酸化エステル、その他のエステル、リン酸エステル、三及び二炭化水素亜リン酸エステル以外の亜リン酸エステル、およびホスホン酸エステル。

【0186】

8) 多機能添加剤

硫化オキシモリブデンジチオカルバメート、硫化オキシモリブデンオルガノリンジチオエート、オキシモリブデンモノグリセリド、オキシモリブデンジエチレートアミド、アミン - モリブデン錯化合物、および硫黄含有モリブデン錯化合物。

【0187】

9) 粘度指数向上剤

ポリメタクリレート型重合体、エチレン - プロピレン共重合体、スチレン - イソプレン共重合体、水和スチレン - イソプレン共重合体、ポリイソブチレン、および分散型粘度指数向上剤。

【0188】

10) 流動点降下剤

ポリメチルメタクリレート。

【0189】

11) 消泡剤

アルキルメタクリレート重合体、およびジメチルシリコーン重合体。

【0190】

12) 金属不活性化剤

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、メルカプトベンゾチアゾール、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。

【0191】

13) 分散剤

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、エチレンカーボネート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、ポリアルコールとポリイソブチルコハク酸無水物のエステル、フェネート - サリチレート及びそれらの後処理類似物、アルカリ金属もしくは混合アルカリ金属、アルカリ土類金属のホウ酸塩、水和アルカリ金属ホウ酸塩の分散物、アルカリ土類金属ホウ酸塩の分散物、およびポリアミド無灰分散剤等、またはそのような分散剤の混合物。

【0192】

[潤滑油組成物]

上述した潤滑油添加剤組成物は一般に、可動部分、例えば内燃機関、ギヤおよび変速機を潤滑にするのに充分な基油に添加される。一般に本発明の潤滑油組成物は、主要量の潤滑粘度の油と少量の潤滑油添加剤組成物を含んでいる。

【0193】

用いられる基油は、各種の潤滑粘度の油のいずれであってもよい。そのような組成物に使用される潤滑粘度の基油は、鉱油であっても合成油であってもよい。粘度が 40 で少なくとも 2.5 cSt で流動点が 20 未満、好ましくは 0 以下である基油が望ましい

10

20

30

40

50

。基油は合成原料からでも天然原料からでも誘導することができる。

【0194】

本発明に基油として使用される鉱油としては例えば、パラフィン系、ナフテン系、および通常潤滑油組成物に使用されるその他の油を挙げることができる。合成油としては例えば、所望の粘度を有する炭化水素合成油と合成エステルの両方、およびそれらの混合物を挙げることができる。炭化水素合成油としては例えば、エチレンの重合により合成された油、ポリアルファオレフィンもしくはP A O油、またはフィッシャー・トロブッシュ法におけるような一酸化炭素ガスと水素ガスを用いる炭化水素合成法により合成された油を挙げることができる。使用できる合成炭化水素油としては、適正な粘度を有するアルファオレフィンの液体重合体が挙げられる。特に有用なものはC<sub>6</sub> - C<sub>12</sub>アルファオレフィンの水素化液体オリゴマー、例えば1 - デセン三量体である。同様に、適正な粘度のアルキルベンゼン、例えばジドデシルベンゼンも使用することができる。使用できる合成エステルとしては、モノカルボン酸およびポリカルボン酸とモノヒドロキシアルカノールおよびポリオールとのエステルが挙げられる。代表的な例としては、ジドデシルアジペート、ペンタエリトリトールテトラカプロエート、ジ-2-エチルヘキシルアジペート、およびジラウリルセバケート等がある。モノ及びジカルボン酸とモノ及びジヒドロキシアルカノールとの混合物から合成された複合エステルも使用することができる。鉱油と合成油のブレンドも使用できる。

【0195】

従って、基油は、精製パラフィン型基油、精製ナフテン系基油、または潤滑粘度の合成炭化水素もしくは非炭化水素油であってよい。また、基油は鉱油と合成油の混合物であつてもよい。

【0196】

[本発明の使用方法]

本発明の潤滑油添加剤組成物を潤滑粘度の油に添加し、それにより潤滑油組成物を製造する。潤滑油組成物をエンジンと接触させて分散性を改善する。従って、本発明は、本発明の潤滑油組成物を用いて内燃機関を作動させることからなる、内燃機関内のスス分散性、スラッジ分散性またはそれら両方を改善する方法にも関する。

【0197】

任意に、上述した潤滑油添加剤組成物は燃料添加剤としても使用することができる。燃料に使用する場合に、所望の清浄性を達成するのに必要とされる添加剤の適正濃度は、使用する燃料の種類、他の清浄剤または分散剤または他の添加剤の有無等を含む種々の要因に依存する。だが、基材燃料中の添加剤の濃度範囲は、一般には添加剤百万分の10乃至10000質量部であり、好ましくは百万分の30乃至500部である。他の清浄剤が存在するならば、添加剤をもっと少ない量で使用してもよい。上述した添加剤は、沸点範囲が約150 - 400°F (65.6 - 204.4)の不活性で安定な親油性溶媒を用いて、燃料濃縮物として配合することもできる。好ましい溶媒の沸点はガソリンまたはディーゼル燃料の沸点範囲にある。好ましくは、脂肪族もしくは芳香族炭化水素溶媒、例えばベンゼン、トルエン、キシレンまたは高沸点芳香族炭化水素もしくは芳香族シンナーが使用される。また、炭素原子数約3 ~ 8の脂肪族アルコール、例えばイソプロパノール、イソブチルカルビノールおよびn - ブタノール等も炭化水素溶媒と組み合わせて、燃料添加剤に使用するのに適している。燃料濃縮物では添加剤の量は、通常は少なくとも5質量%で、一般に70質量%を越えることはなく、好ましくは5乃至50質量%、より好ましくは10乃至25質量%である。

【0198】

以下の実施例は、本発明の特定の態様を説明するために供されるのであって、決して本発明の範囲を限定するものとみなされるべきではない。

【実施例】

【0199】

[実施例1] 三元共重合体 - 共重合体(i)の製造

10

20

30

40

50

数平均分子量 ( $M_n$ ) が約 2300 でメチルビニリデン含量が約 78 % の高メチルビニリデンポリイソブチレン (グリッソパル(Glissopal) 2300 (商品名)、BASF 社製) 2513 グラムを、攪拌器、温度制御器および上部冷却器と受け器を備えた 4 L 反応器に充填した。1 - ヘキサデセン 27.3 グラムも反応器に入れ、そして攪拌した混合物を 150 に加熱した。混合物中に窒素 250 s cm<sup>3</sup> / 分を約 1 時間拡散させて微量の湿分を取り除いた。乾燥後、窒素を 30 s cm<sup>3</sup> / 分の速度で反応器の上部空間に供給した。無水マレイン酸 178.8 グラム、およびジクミルペルオキシド 16.4 グラムの 50 % トルエン溶液を、同時に 2 時間かけて反応器に供給した。無水マレイン酸とジクミルペルオキシドの充填を終えた後、反応器の温度を 150 で更に 1.5 時間維持した。反応器を 190 に加熱した。反応器の加熱中に圧力を徐々に下げる、反応器の温度が 180 に達した時点で 20 mmHg にした。温度を 190 で圧力を 20 mmHg で 1 時間保持し、その間に凝縮液 15 グラムが捕集された。生成物を冷却して、共重合体(i)を 2693 グラムの収量を得た。生成物の鹼化価は 48.9 mg / KOH / g であった。

## 【0200】

## [実施例 2] ポリPIBSA (共重合体(ii)) の製造

数平均分子量 ( $M_n$ ) が約 1000 でメチルビニリデン含量が約 76 % の高メチルビニリデンポリイソブテン (BASF 社より市販され、グリッソパル 1000 として知られている) 4005 グラムを反応器に充填し、そして反応器を約 150 の温度に加熱した。無水マレイン酸 589 グラム、およびジクミルペルオキシド 54.14 グラムを反応器に供給した。無水マレイン酸とジクミルペルオキシドを反応器に充填した後、反応器の温度を 150 で 1.5 時間維持した。反応器を約 200 に加熱した。その後、生成物をろ過して正味の生成物とした。

## 【0201】

## [実施例 A]

実施例 1 で製造した三元共重合体 100 グラムを、攪拌下にある 500 mL ガラス製反応器に充填した。次いで、反応器の上部空間に 180 mL / 分の連続窒素バージを開始した。反応器を 160 に加熱した。反応器温度が 160 に達した時点で、ドデシルアミン 2.73 グラム、およびポリ(オキシエチレン - オキシプロピレン共重合)ジアミン 14.36 グラムを順次反応器に添加した。反応混合物を 160 で 1.5 時間保持した。次に、反応器圧力を < 20 mmHg (絶対圧) に下げる、反応中に生じた水分を全て取り除いた。減圧状態を 30 分間維持した。反応が不完全であるように見えたために、反応温度を更に 16.5 時間維持した。反応器圧力を再度 < 20 mmHg (絶対圧) に下げる 30 分間維持して、反応中に生じた水分を全て取り除いた。

## 【0202】

実施例 C - H は、以下に開示する実施例 A の作業工程に従った。実施例 C - H の条件は実施例 A と同じであるが、反応体および反応体の量は異なっている。第 1 表にこれらの量を示す。

## 【0203】

## [実施例 B]

実施例 1 で製造した三元共重合体 PIBSA 333.4 グラムを、攪拌下にある 500 mL ガラス製反応器に充填した。反応器を 160 に加熱した。反応器温度が 160 に達した時点で、ハンツマン(Huntsman) X TJ - 501 (エチレンオキシド及びプロピレンオキシド系ポリオキシアルキレンジアミン、ハンツマン・ペトロケミカル・コーポレーション、テキサス州ウッドランズより購入可能) 43.69 グラムを反応器に充填した。反応器温度をおよそ 30 分間維持し、そののち反応器圧力をおよそ 20 mmHg (絶対圧) に下げる 30 分間維持して、反応中に生じた水分を取り除いた。反応器圧力を周囲圧まで上げ、そしてハンツマン E - 100 (重質ポリエチレンアミン、ハンツマン・ペトロケミカル・コーポレーション、テキサス州ウッドランズより購入可能) 13.21 グラムを反応器に充填した。反応混合物をおよそ 160 で 30 分間保持した。次に、反応器圧力を ~ 20 mmHg (絶対圧) に下げる、反応中に生じた水分を全て取り除いた。減圧状態を

およそ2時間維持した。生成物の分析は、生成物が窒素1.474質量%を含むことを示した。

【0204】

【表1】

第1表

実施例	共重合体	共重合体	P I B S A	ポリ エーテル	ポリ エーテル	芳香族 化合物	芳香族 化合物	脂肪族 化合物	脂肪族 化合物	希釈油
	(g)	(g)		(g)		(g)		(g)		(g)
A	実施例 1	100	0	PE0/PP01000	14.36	無	0	DDA	2.73	0
B	実施例 1	333.35	0	PE0/PP01000	43.69	無	0	H P A	13.21	0
C	実施例 1	100	0	PE0/PP01000	14.14	無	0	D M A P A	1.51	10.85
D	実施例 2	115	0	PE0400	8.73	無	0	D M A P A	6.15	35.31
E	実施例 2	110	0	PE0400	10.44	無	0	D M A P A	4.9	34.04
F	実施例 2	105	0	PE0400	13.29	無	0	D M A P A	3.12	36.9
G	実施例 1	322.18	0	PE0/PP01000	42.54	無	0	D M A P A	4.74	0
H	実施例 1	312.78	0	PE0/PP01000	40.99	無	0	N A P M	6.52	0

PE0400=400g/モル ポリエチレンオキシドジアミン

PE0/PP01000=1000g/モル ポリ(オキシエチレン-オキシプロピレン共重合)ジアミン

DDA=ドデシルアミン

N A P M=N-アミノプロピルモルホリン

D M A P A=ジメチルアミノ-1,3-プロピレンジアミン

H P A=重質ポリアミン

【0205】

50

30

10

実施例 A、B、C、G 及び H は、本発明の潤滑油添加剤組成物の例示であるが、それらについてスス増粘台上試験を使用してパーセント粘度増加の評価を行った。試験では、配合物がススの代用品であるカーボンブラックを分散させて、その添加により生じる粘度増加を抑制する能力を測定した。スス増粘台上試験を使用して、新油の粘度をセンチストークスで測定した。次に、新油をヴァルカン(Vulcan) XC72R カーボンブラック(コロンビア・ケミカル(Columbia Chemical Co.)社より供給) 2 質量%で処理して、ヴァルカン XC72R カーボンブラックおよそ 2 グラムと新油(試験油) 98 グラムを含有する混合物を形成した。カーボンブラックを含む試験油を一晩静置した。次いで、高速ティッシュモジナイザを用いておよそ 60 秒間均質化して、カーボンブラックを新油に完全に混合した。その後、得られたカーボンブラックを含む試験油を 100 で 30 分間ガス抜きをした。カーボンブラックを含む油の粘度を当該分野ではよく知られた方法により測定した。下記式に従ってパーセント粘度増加を算出した。  
10

## 【0206】

$$\% \text{ 粘度増加} = [ (v_i s_{cb0} - v_i s_{fo}) / (v_i s_{fo}) ] \times 100$$

$v_i s_{cb0}$  : カーボンブラック油の粘度

$v_i s_{fo}$  : 新油の粘度

## 【0207】

スス増粘台上試験を使用して、配合油中の実施例 A、B、C、G 及び H の添加剤組成物について算出したパーセント粘度増加を、本発明の潤滑油添加剤組成物を含まない配合油と比較した。配合油を、酸化防止剤パッケージ 0.66 質量%、流動点降下剤 0.33 質量%、フェネートとスルホネートを含むカルシウム系清浄剤パッケージ 4.07 質量%、ジチオリン酸亜鉛 2.41 質量%、消泡剤 0.03 質量%、粘度指数向上剤 7.7 質量%、および潤滑油ブレンド 85.10 質量%から構成し、比較のための油配合物とする。潤滑油ブレンドは、エクソン(Exxon) 150N 油 69.24 質量%と、エクソン 600N 油 30.76 質量% (全て、エクソンモービル・コーポレーション(ExxonMobil Corporation)、バージニア州フェアファクスより購入可能) とからなる基材油の混合物である。本発明の配合潤滑油組成物を製造するために、実施例 A、B、C、G 及び H の添加剤組成物およそ 7.6 質量%を配合比較油を調製した。  
20

## 【0208】

第 2 表に、スス増粘台上試験の結果をまとめて示す。  
30

## 【0209】

第 2 表：スス増粘台上試験結果

実施例	% 粘度増加
A	36.51
B	42.24
C	38.9
G	136.5
H	158.5
分散剤無し	283.9

## 【0210】

スス増粘台上試験の結果は、本発明の潤滑油添加剤組成物を含まない配合油はおよそ 28.4% の粘度増加を生じたが、そのパーセント粘度増加よりも、本発明の潤滑油添加剤組成物を使用したパーセント粘度増加は低かったことを示している。この試験は、本発明の潤滑油添加剤組成物が優れた分散特性を有することを示している。  
40

## 【0211】

本発明の真意および範囲から逸脱することなく本発明の変更や変形を行うことが可能であるが、添付した特許請求の範囲に示したような限定しか課されないことを理解されたい  
50

◦

---

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

(72)発明者 ウィリアム・アール・ルーヘ・ジュニア  
アメリカ合衆国、カリフォルニア州 94510、ベニシア、ローズ・ドライブ 895

審査官 内藤 康彰

(56)参考文献 特開昭50-131877(JP, A)  
特開昭54-043207(JP, A)  
特開平09-176673(JP, A)  
特開平11-302322(JP, A)  
特表平09-502475(JP, A)  
特開2003-206321(JP, A)  
特開平08-081691(JP, A)  
米国特許第05230817(US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 1 0 M 1 0 1 / 0 0 - 1 7 7 / 0 0  
C 1 0 N 1 0 / 0 0 - 8 0 / 0 0