

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5070049号
(P5070049)

(45) 発行日 平成24年11月7日(2012.11.7)

(24) 登録日 平成24年8月24日(2012.8.24)

(51) Int.Cl.

F I

C 1 O M 149/02	(2006.01)	C 1 O M 149/02
C 1 O M 145/10	(2006.01)	C 1 O M 145/10
C 1 O M 145/16	(2006.01)	C 1 O M 145/16
C 1 O M 145/14	(2006.01)	C 1 O M 145/14
C 1 O M 133/12	(2006.01)	C 1 O M 133/12

請求項の数 11 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-523813 (P2007-523813)
(86) (22) 出願日	平成17年7月29日 (2005.7.29)
(65) 公表番号	特表2008-508402 (P2008-508402A)
(43) 公表日	平成20年3月21日 (2008.3.21)
(86) 国際出願番号	PCT/US2005/026808
(87) 国際公開番号	W02006/015130
(87) 国際公開日	平成18年2月9日 (2006.2.9)
審査請求日	平成20年7月28日 (2008.7.28)
(31) 優先権主張番号	60/592,566
(32) 優先日	平成16年7月30日 (2004.7.30)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(73) 特許権者	591131338
	ザ ルブリゾル コーポレイション
	THE LUBRIZOL CORPOR
	ATION
	アメリカ合衆国 オハイオ 44092,
	ウイクリフ レークランド ブールバード
	29400
	29400 Lakeland Boul
	evard, Wickliffe, O
	hio 44092, United S
	tates of America
(74) 代理人	100078282
	弁理士 山本 秀策
(74) 代理人	100062409
	弁理士 安村 高明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族アミンを含有する分散剤粘度調整剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

排気ガス再循環装置を備え付けたディーゼルエンジンを潤滑させる方法であって、該方法は、該ディーゼルエンジンに、潤滑粘性のあるオイルと以下の反応生成物：

(a) カルボン酸官能性を含むオレフィン重合体またはそれらの反応性等価物であって、該重合体は、5,000より高い数平均分子量を有し、該重合体は、エチレン-プロピレン共重合体、または、イソブチレン/共役ジエン重合体、または、スチレンおよび共役ジエンの実質的に水素化された共重合体を含み、該エチレン-プロピレン共重合体は、必要に応じて、非共役ジエンから誘導される少なくとも1種の追加モノマーを含有し；該重合体は、グラフト化カルボン酸官能性を含有する；および

(b) 少なくとも1種の芳香族アミンを含むアミン成分であって、該芳香族アミンは、以下からなる群から選択される：3-ニトロアニリン、4-(4-ニトロフェニルアゾ)アニリン、スルファメタジン、Fast Violet BおよびFast Blue R R

とを含有する組成物を供給する工程を包含する、方法。

【請求項 2】

前記芳香族アミンが、芳香環上に-NH₂基を含有する、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記芳香族アミンが、3-ニトロアニリンを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

前記芳香族アミンが、4 - (4 - ニトロフェニルアゾ) アニリン、スルファメタジン、Fast Violet BおよびFast Blue RRからなる群から選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項5】

前記芳香族アミンが、4 - (4 - ニトロフェニルアゾ) アニリンを含む、請求項4に記載の方法。

【請求項6】

前記アミン成分が、前記芳香族アミンに加えて、8個までの炭素原子を有する脂肪族アミンを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項7】

前記アミン成分が、さらに、少量の分枝アミンまたは架橋アミンを含み、該分枝アミンまたは架橋アミンが、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、プロピレンジアミン、ジアミノシクロヘキサン、メチレン - ビス - シクロヘキシルアミン、2, 7 - ジアミノフルオレン、オルト、メタまたはパラ - キシレンジアミン、オルト、メタまたはパラ - フェニレンジアミン、4, 4 - オキシジアニリン、1, 5 -、1, 8 - または2, 3 - ジアミノナフタレン、および2, 4 - ジアミノトルエンからなる群から選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項8】

前記重合体の前記数平均分子量が、5, 000 ~ 150, 000である、請求項1に記載の方法。

【請求項9】

前記組成物が、さらに、追加分散剤、清浄剤、酸化防止剤、流動点降下剤、耐摩耗剤、および高分子粘度調整剤からなる群から選択される少なくとも1種の物質を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項10】

100 で少なくとも3.5 mm² / 秒の動粘度を有する潤滑粘性のあるオイルと以下の反応生成物：

(a) カルボン酸官能性を含むオレフィン重合体またはそれらの反応性等価物であって、該重合体は、5, 000 より高い数平均分子量を有し、該重合体は、エチレン - プロピレン共重合体、または、イソブチレン / 共役ジエン重合体、または、スチレンおよび共役ジエンの実質的に水素化された共重合体を含み、該エチレン - プロピレン共重合体は、必要に応じて、非共役ジエンから誘導される少なくとも1種の追加モノマーを含有し；該重合体は、グラフト化カルボン酸官能性を含有する；および

(b) 3 - ニトロアニリンを含むアミン成分とを含有する潤滑組成物。

【請求項11】

内燃機関を潤滑させる方法であって、該内燃機関に、請求項10に記載の潤滑組成物を供給する工程を包含する、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この特許出願は、2004年7月30日に出願された米国仮特許出願第60 / 592, 566号から優先権を主張している。

【背景技術】

【0002】

(発明の背景)

本発明は、特に、ヘビーデューティディーゼルエンジン潤滑剤において、すすで誘発させる粘度上昇を減らすために、燃料およびエンジン油潤滑剤で使用される分散剤に関する。

【0003】

10

20

30

40

50

ヘビーデューティーディーゼル車両は、環境への排気を減らすために、排気ガス再循環 (EGR) エンジンを使用し得る。このエンジンを通して排気ガスを再循環させる結果として、EGRなしのエンジンと比較して、すすの構造が異なり、より低いすすレベルで、そのオイルの粘度が上昇する。オイルは、最小限の粘度上昇 (例えば、6重量%のすす装填で、100 で $12 \text{ mm}^2 / \text{秒}$ (cSt) 未満) を示すことが望ましい。

【0004】

また、潤滑油組成物は、広範囲の温度にわたって、比較的に安定した粘度を維持することが望ましい。温度の上昇に伴う粘度低下の程度を少なくするために、または温度の低下に伴う粘度上昇の程度を少なくするために、またはそれらの両方のために、粘度向上剤がしばしば使用される。それゆえ、粘度向上剤は、それを含有するオイルの温度変化に伴う粘度の変化を改善する。このオイルの流動特性が向上する。

10

【0005】

無水マレイン酸でラジカル的にグラフトされ種々のアミンと反応されたエチレン - プロピレン共重合体から製造される伝統的な分散剤粘度調整剤 (DVMs) は、望ましい分散剤性能を示した。芳香族アミンは、このことに関して、良好な性能を示すと言われている。この種のDVMsは、例えば、特許文献1 (Nalesnikら、1989年9月5日) ; 特許文献2 (Valchoら) および特許文献3 (Escheら) (各々、2000年8月22日) および特許文献4 (Liuら、2000年9月12日) で開示されている。

【0006】

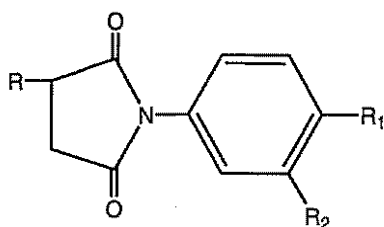
20

特許文献5 (Mishraら、1995年4月25日) は、粘度指数向上剤としての官能化グラフト共重合体を開示しており、これは、エチレン性不飽和カルボン酸物質でグラフト化されアゾ含有芳香族アミン化合物で誘導体化されたエチレン - アルファモノオレフィン共重合体を含む。特許文献6 (Mishraら、1993年11月23日) は、アミド含有芳香族アミン物質で誘導体化された類似の重合体を開示している。特許文献7 (Mishraら、1993年11月23日) は、スルホニル含有芳香族アミン物質で誘導体化された類似の重合体を開示している。特許文献8 (Cherpeck、1997年4月15日) は、アリアルスクシンイミド (すなわち、次式の化合物の有効清浄剤量) を含有する燃料組成物を開示している：

【0007】

30

【化1】



ここで、Rは、約400 ~ 5,000の平均分子量を有するである；そしてR₁およびR₂は、別個に、水素、ヒドロキシ、-CO₂H、-NO₂、および-NR₃R₄からなる群から選択される。燃料溶解性非揮発性キャリア流体またはオイルもまた、このアリアルスクシンイミドと併用され得る。

40

【特許文献1】米国特許第4,863,623号明細書

【特許文献2】米国特許第6,107,257号明細書

【特許文献3】米国特許第6,107,258号明細書

【特許文献4】米国特許第6,117,825号明細書

【特許文献5】米国特許第5,409,623号明細書

【特許文献6】米国特許第5,264,140号明細書

【特許文献7】米国特許第5,264,139号明細書

【特許文献8】米国特許第5,620,486号明細書

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従って、本発明は、エンジン試験において改良された性能を有する低価格の粘度調整剤を提供し、特に、ディーゼルエンジン（とりわけ、排気ガス再循環を使用するヘビーデューティーディーゼルエンジン）において、良好な粘度指数、および良好な分散および寛容（toleration）特性を提供するという問題を解決する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

（発明の要旨）

本発明は、排気ガス再循環装置を備え付けたディーゼルエンジンを潤滑させる方法を提供し、該方法は、そこに、以下の反応生成物とを含有する組成物を供給する工程を包含する：（a）カルボン酸官能性を含む重合体またはそれらの反応性等価物であって、該重合体は、5,000より高い数平均分子量を有する；および（b）少なくとも1種の芳香族アミンを含むアミン成分であって、該芳香族アミンは、該カルボン酸官能性と縮合してペンダント基を提供できる少なくとも1個のアミノ基と少なくとも1個の追加基とを含有し、該追加基は、窒素原子、酸素原子またはイオウ原子を含み、ここで、該芳香族アミンは、以下からなる群から選択される：（i）ニトロ置換アニリン、（ii）-C(O)NR-基、-C(O)O-基、-O-基、-N=N-基、または-SO₂-基で連結された2個の芳香族部分を含むアミンであって、ここで、Rは、水素またはヒドロカルビルであり、該芳香族部分の1個は、該縮合可能アミノ基を持つ、（iii）アミノキノリン、（iv）アミノベンゾイミダゾール、（v）N,N-ジアルキルフェニレンジアミン、および（vi）環置換ベンジルアミン。

【0010】

本発明は、さらに、100で少なくとも3.5mm²/秒の動粘度を有する潤滑粘性のあるオイルと以下の反応生成物とを含有する潤滑組成物を提供する：カルボン酸官能性を含む重合体またはそれらの反応性等価物であって、該重合体は、5,000より高い数平均分子量を有する；および3-ニトロアニリンを含むアミン成分。本発明はまた、内燃機関を潤滑させる方法を提供し、該方法は、そこに、このような潤滑組成物を供給する工程を包含する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

（発明の詳細な説明）

種々の好ましい特徴および実施態様は、非限定的な例示として以下に記載される。

【0012】

本発明の新規誘導体化グラフト共重合体で使用される重合体または共重合体は、カルボン酸官能性またはカルボン酸官能性の反応性等価物（例えば、無水物またはエステル）を含有するという条件で、特に限定されない。この重合体は、その鎖に共重合されたモノマーとして、この反応性カルボン酸官能性を含有し得るか、または、例えば、グラフトプロセスにより結合されたペンダント基として、存在し得る。適当なカルボン酸含有重合体の例には、無水マレイン酸-スチレン共重合体が挙げられ、これらには、それらの部分的にエステル化された型も含まれる。無水マレイン酸とスチレン含有重合体とから調製された窒素含有エステル化カルボキシル含有インターポリマーは、米国特許第6,544,935号（Vargora）から公知である。他の重合体骨格もまた、分散剤を調製するのに使用されている。例えば、イソブチレンおよびイソブレンから誘導された重合体は、分散剤を調製する際に使用されており、そしてPCT公報WO 01/98387で報告されている。他の重合体骨格には、ビニル芳香族物（例えば、スチレン）と不飽和炭化水素（例えば、共役ジエン（例えば、ブタジエンまたはイソブレン））との実質的に水素化された共重合体が挙げられる。この種の実質的に水素化された重合体では、そのオレフィン性不飽和は、典型的には、公知方法により、実質的に完全に水素化されているが、その芳香族

性不飽和は、残留し得る。このような重合体には、ランダム共重合体、ブロック共重合体または星形共重合体を挙げることができる。さらに他の適当な骨格重合体には、PCT公報 WO 01/30947で記載されているようなスチレン-エチレン-アルファオレフィン重合体、およびポリアクリレートまたはポリメタクリレートが挙げられる。このようなポリ(メタ)アクリレートの場合、その重合体鎖それ自体の中の(メタ)アクリレートモノマーは、下記のアミン成分と併用されるカルボン酸官能性または反応性等価物として、供され得る。あるいは、この(メタ)アクリレート鎖には、追加酸官能性が共重合され得、あるいは、特に、アクリレート重合体の場合、その上にグラフトされ得る。

【0013】

特定の実施態様では、この重合体は、エチレンおよびプロピレンから調製され得るか、またはエチレンと($C_3 \sim C_{10}$)アルファ-モノオレフィンの範囲内の高級オレフィンとから調製され得、いずれかの場合、適当なカルボン酸含有種(すなわち、モノマー)にグラフト化される。

【0014】

さらに複雑な重合体基質(これは、インターポリマーと命名されている)は、第三成分を使用して、調製され得る。インターポリマー基質を調製するのに一般に使用される第三成分は、共役または非共役ジエンおよびトリエンから選択されるポリエンモノマーである。この非共役ジエン成分は、約5個~約14個の炭素原子を有する成分である。好ましくは、このジエンモノマーは、その構造内にビニルIXが存在することにより特徴付けられ、そして環状およびビシクロ化合物を挙げることができる。代表的なジエンには、1,4-ヘキサジエン、1,4-シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、1,5-ヘプタジエン、および1,6-オクタジエンが挙げられる。このインターポリマーの調製において、1種より多いジエンの混合物が使用できる。

【0015】

このトリエン成分は、少なくとも2個の非共役二重結合と、約30個までの炭素原子とを有する。本発明のインターポリマーを調製する際に有用な典型的なトリエンには、1-イソプロピリデン-3a,4,7,7a-テトラヒドロインデン、1-イソプロピリデンジシクロペンタジエン、および2-(2-メチレン-4-メチル-3-ペンテニル)-[2.2.1]ビシクロ-5-ヘプテンがある。

【0016】

このオレフィン重合体の適当な骨格重合体には、エチレン-プロピレン共重合体、非共役ジエンをさらに含有するエチレン-プロピレン共重合体、およびイソブチレン/共役ジエン共重合体が挙げられ、それらの各々は、引き続いて、グラフト化カルボン酸官能性と共に供給できる。

【0017】

このオレフィン重合体基質を形成する重合反応は、一般に、溶媒媒体中にて、触媒の存在下にて、実行される。重合溶媒は、モノオレフィンを溶液重合するのに任意の適当な不活性有機溶媒(これは、反応条件下にて、液体である)であり得、これは、チーグラー-ナッタ型触媒またはメタロセン触媒の存在下にて、行うことができる。

【0018】

重合体基質の典型的な調製では、まず最初に、反応器に、ヘキサンが導入されて、反応器の温度は、約30℃まで穏やかに上昇される。反応器には、圧力が常圧から約130~150kPa(40~45インチ水銀)上昇するまで、高められる。次いで、圧力は、反応器に乾燥エチレンおよび5-エチリデン-2-ノルボルネンを給送することにより、約200kPa(60インチ水銀)まで高められる。モノマーの給送が停止され、そしてセスキ塩化アルミニウムおよびオキシトリ塩化バナジウムの混合物が加えられて、重合反応が開始される。この重合反応の完結は、反応器の圧力の低下により、証明される。

【0019】

エチレン-プロピレンまたはそれより高級なアルファモノオレフィン共重合体は、15

10

20

30

40

50

～ 80 mole %のエチレンと20～85 mole %のプロピレンまたはそれより高級なモノオレフィンとからなり得、いくつかの実施態様では、それらのモル比は、30～80 mole %のエチレンと20～70 mole %の少なくとも1種の $C_3 \sim C_{10}$ アルファモノオレフィン（例えば、50～80 mole %のエチレンと20～50 mole %のプロピレン）である。前述の重合体の三元共重合体バリエーションは、15 mole %までの非共役ジエンまたはトリエンを含有し得る。

【0020】

これらの実施態様では、この重合体基質（すなわち、典型的には、このエチレン共重合体または三元共重合体）は、油溶性で実質的に直鎖のゴム状物質であり得る。また、特定の
10 実施態様では、この重合体は、実質的に直鎖以外の形状であり得、それは、分枝重合体または星形重合体であり得る。この重合体はまた、ランダム共重合体またはブロック共重合体（ジブロックおよびそれより高級なブロックを含む）および種々の他の構造であり得る。これらの種類の重合体構造は、当該技術分野で公知であり、それらの調製は、当業者の能力の範囲内である。

【0021】

本発明の重合体は、典型的には、150,000までまたはそれ以上、例えば、1,000または5,000～150,000または120,000または100,000、例えば、10,000～50,000、特に、10,000～15,000（例えば、約12,000）または30,000～50,000（例えば、約40,000）であり得る
20 数平均分子量（ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる、ポリスチレン標準）を有し得る。1実施態様では、この重合体（すなわち、アミン成分を含まない重合体）は、5,000より高い、例えば、5000より高く150,000までの数平均分子量を有する。上で確認した分子量限界の他の組み合わせもまた、考慮される。

【0022】

重合体および共重合体との用語は、エチレンおよび/またはそれより高級なアルファモノオレフィン重合体、共重合体、三元共重合体またはインターポリマーを含むように、総称的に使用される。これらの物質は、それらの基本的な特性が実質的に変えられない限り、少量の他のオレフィン性物質を含有し得る。

【0023】

この重合体骨格には、典型的には、エチレン性不飽和カルボン酸物質がグラフト化される。この重合体に結合される物質は、典型的には、少なくとも1個のエチレン性結合（反応前）と、少なくとも1個（好ましくは、2個）のカルボン酸（またはその無水物）基または極性基（これは、酸化または加水分解により、該カルボキシル基に転換可能である）とを含有する。無水マレイン酸またはそれらの誘導体が適当である。それは、このエチレン共重合体または三元共重合体にグラフトされて、2個のカルボン酸官能性が得られる。適当な不飽和カルボン酸物質の例には、無水クロロマレイン酸、無水イタコン酸、または対応するジカルボン酸（例えば、マレイン酸、フマル酸およびそれらのエステル）が挙げられる。

【0024】

このエチレン性不飽和カルボン酸物質は、多くの様式で、この重合体（好ましくは、エチレン/プロピレン共重合体）にグラフトされ得る。それは、ラジカル開始剤を使用して、溶液または熔融様式で、この重合体にグラフトされ得る。エチレン性不飽和カルボン酸物質の遊離ラジカル誘発グラフト化はまた、溶媒（例えば、ヘキサンまたは鉱油）中にて、行われ得る。それは、100～250、例えば、120～190、または150～180の範囲、例えば、160より高い高温で、実行され得る。もし、それが、溶媒（例えば、鉱物性潤滑油）中で行われるなら、その溶液は、典型的には、不活性環境下にて、このエチレン/プロピレン共重合体の初期全オイル溶液に基づいて、例えば、1～50重量%、または5～30重量%を含有し得る。

【0025】

使用され得る遊離ラジカル開始剤には、過酸化物、ヒドロキシ過酸化物およびアゾ化合

10

20

30

40

50

物が挙げられ、これらは、約 100 より高い沸点を有し、そしてグラフト温度範囲内で熱分解して、遊離ラジカルを生じる。これらの遊離ラジカル開始剤の代表的なものには、アゾビスイソブチロニトリルおよび過酸化 2, 5 - ジメチル - ヘキサ - 3 - イン - 2, 5 - ビス - 第三級ブチルが挙げられる。この開始剤は、典型的には、その反応混合物溶液の重量に基づいて、0.005 重量% ~ 重量% の量で、使用される。このグラフト化は、典型的には、不活性雰囲気（例えば、窒素ブランケット下）で実行される。得られた重合体中間体は、その構造内にカルボン酸アシル化官能基を有することにより、特徴付けられる。

【0026】

グラフト重合体を形成する溶融プロセスにおいて、この不飽和カルボン酸は、ラジカル開始剤を必要に応じて使用して、ゴム粉碎または剪断装置を使用して、溶融したゴムにグラフトされる。このプロセスで溶融した物質の温度は、150 ~ 400 であり得る。必要に応じて、このプロセスの一部として、またはそれとは別に、その重合体の分子量を潤滑用途に望ましいレベルの剪断安定性を与える値まで低下させるために、機械的な剪断および高温が使用できる。1 実施態様では、このような粉碎は、高剪断ゾーンを与えるように適切に設計された二軸スクリュ押出機（これは、この重合体を所望の分子量に解体できる）において、行うことができる。剪断分解は、無水マレイン酸にグラフトする前または後に、行うことができる。それは、酸素の存在下または不在下にて、行うことができる。この剪断工程およびグラフト化工程は、任意の順序で、同じ押出機または別の押出機にて、行うことができる。

【0027】

代替実施態様では、これらの不飽和カルボン酸物質（例えば、無水マレイン酸）は、まず最初に、芳香族アミン（下記）と縮合でき、その縮合生成物は、次いで、それ自体、下記の様式と類似の様式で、この重合体骨格上にグラフトされる。

【0028】

その重合体鎖上の反応性カルボン酸の量、特に、この鎖上にグラフトしたカルボン酸の量は、典型的には、この重合体骨格に基づいて、1 ~ 5 重量パーセント、代替実施態様では、1.5 ~ 3.5 または 4.0 重量% である。これらの数は、カルボン酸含有モノマー（例えば、無水マレイン酸）の量に相当し、当業者に明らかなように、高分子量または低分子量を有する酸モノマー、あるいは 1 分子あたりの酸官能性の量の多少を考慮して、調節され得る。

【0029】

このカルボン酸官能性はまた、一般式 $R^3C(O)(R^4)_nC(O)OR^5$ のグリオキシル酸またはその同族体あるいはそれらの反応性等価物とのグラフトプロセスにより、提供できる。この式では、 R^3 および R^5 は、水素またはヒドロカルビル基であり、そして R^4 は、二価ヒドロカルビレン基である。 n は、0 または 1 である。また、対応するアセタール、ヘミアセタールおよびヘミケタールも、含まれる。このようなグリオキシル酸物質の炭化水素ベース重合体へのグラフトの調製は、米国特許第 6, 117, 941 号で詳細に記載されている。

【0030】

カルボン酸アシル化官能基を持つ重合体中間体は、少なくとも 1 種の芳香族アミンを含むアミン成分と反応されるが、この芳香族アミンは、該カルボン酸官能性と縮合してペンダント基を提供できる少なくとも 1 個のアミノ基を含有し、さらに、少なくとも 1 個の窒素原子、酸素原子またはイオウ原子を含む少なくとも 1 個の追加基を含有する。この芳香族アミンは、以下からなる群から選択される：(i) ニトロ置換アニリン、(ii) -O- 基、-N=N- 基、-C(O)NR- 基、-C(O)O- 基、または -SO₂- 基で連結された 2 個の芳香族部分を含むアミンであって、ここで、R は、水素またはヒドロカルビル、該芳香族部分の 1 個は、縮合可能アミノ基を持つ、(iii) アミノキノリン、(iv) アミノベンゾイミダゾール、(v) N, N - ジアルキルフェニレンジアミン、および (vi) 環置換ベンジルアミン。（「縮合する」または「縮合反応」との用語は、本明

細書中にて、無水物反応物の場合のように、例えば、その反応が第二級アミンとであるなら、縮合水が形成されなくても、アミドまたはイミドの形成を示すために使用される)。

【0031】

カルボン酸官能性を有する重合体基質中間体とアミノ芳香族化合物との間の反応は、その重合体の溶液を不活性雰囲気下にて加熱することにより、次いで、一般に、混合しつつ、加熱した溶液にアミノ芳香族化合物に加えて、この反応を引き起こすことにより、行われる。約140 ~ 約175 まで加熱した重合体基質のオイル溶液を、窒素ブランケット下にて維持しつつ、使用することが好都合である。このアミノ芳香族化合物は、この溶液に加えられ、その反応は、記述した条件下にて、引き起こされる。反応はまた、この重合体の溶融物(例えば、押出機または他の剪断/混合環境)にて、行うことができる。その反応混合物には、もし望ましいなら、例えば、水を除去して反応を完結させるのを助けるために、真空が適用され得る。

【0032】

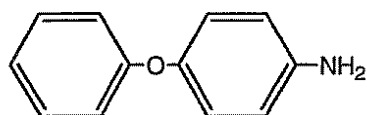
この芳香族アミンは、2つの連結された芳香族部分を含むアミンであり得る。「芳香族部分」との用語は、単核基および多核基の両方を含むことを意味する。これらの多核基は、縮合型であり得、ここで、芳香核は、2つの地点で、他の核(例えば、ナフチル基またはアントラニル基に存在するもの)に接合される。この多核基はまた、連結型であり得、ここで、少なくとも2個の核(単核または多核のいずれか)は、互いに、架橋連鎖を介して、連結される。これらの架橋連鎖は、当業者に公知のもののうち、アルキレン連鎖、エーテル連鎖、エステル連鎖、ケト連鎖、スルフィド連鎖、2個~6個のイオウ原子を有するポリスルフィド連鎖、スルホン連鎖、スルホンアミド連鎖、アミド連鎖、アゾ連鎖、およびいずれの介在原子もなしでこれらの基間の直接炭素-炭素連鎖から選択できる。他の芳香族基には、ヘテロ原子を有するもの(例えば、ピリジン、ピラジン、ピリミジンおよびチオフェン)が挙げられる。本明細書中で有用である芳香族基の例には、ベンゼン、ナフタレンおよびアントラセン(好ましくは、ベンゼン)から誘導された芳香族基が挙げられる。これらの種々の芳香族基の各々はまた、種々の置換基(ヒドロカルビル置換基を含めた)で置換され得る。

【0033】

この芳香族アミンは、-O-基で連結された2個の芳香族部分を含むアミンであり得る。このようなアミンの一例には、フェノキシフェニルアミン(これは、フェノキシアニリンまたはアミノフェニルフェニルエーテルとして、知られており、以下で表わすことができる)、およびその種々の位置異性体(4-フェノキシ、3-フェノキシ、および2-フェノキシアニリン)がある：

【0034】

【化2】



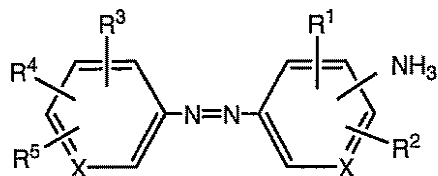
これらの芳香族基のいずれかまたは両方は、置換基を持ち、これには、ヒドロカルビル、アミノ、ハロ、スルホキシ、ヒドロキシ、ニトロ、カルボキシおよびアルコキシ置換基が挙げられる。このアミンの窒素は、第一級アミン窒素(図示している)であり得、または第二級(すなわち、さらに別の置換基、例えば、ヒドロカルビル、好ましくは、短鎖アルキル(例えば、メチル)を持つ)であり得る。1実施態様では、この芳香族アミンは、上で図示した非置換物質である。

【0035】

この芳香族アミンは、-N=N-基(アゾ基)で連結された2個の芳香族部分を含むアミンであり得る。このような物質は、次の構造で表わすことができる：

【0036】

【化 3】



ここで、各 X は、別個に、N または C H であり、そして R 基は、水素、またはフェノキシフェニルアミンについて上記の置換基である。それゆえ、R¹ および R² の各々は、別個に、H、-NH₂、ヒドロカルビルまたはアルキル（例えば、-CH₃）ハロ（例えば、-Cl）、スルホキシ（例えば、-SO₃H）、-SO₃Na であり得る；そして R³、R⁴ および R⁵ の各々は、別個に、H、-OH、-NO₂、-SO₃H、カルボキシ（例えば、-CO₂Na）、またはアルコキシ（例えば、-OC₄H₉）である。これらの物質は、米国特許第 5,409,623 号（4 欄を参照）で、さらに詳細に記載されている。

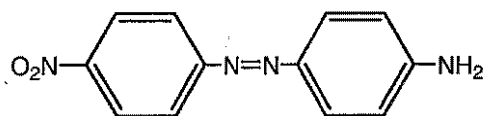
10

【0037】

1 実施態様では、このアゾ連結芳香族アミンは、次式で表され（すなわち、4 - (4 - ニトロフェニルアゾ) アニン）、また、それらの位置異性体である：

【0038】

【化 4】



20

図示した物質は、Disperse Orange 3 として公知の染料として、市販されている。

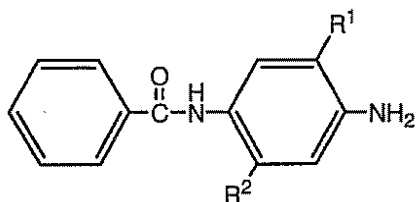
【0039】

この芳香族アミンは、-C(O)NR- 基（すなわち、アミド連鎖）で連結された 2 個の芳香族部分を含むアミンであり得、ここで、R は、水素またはヒドロカルビルである。各基は、酸素連結アミンおよびアゾ連結アミンについて上記のように、置換され得る。1 実施態様では、このアミンは、以下の構造で表わされ、また、それらの位置異性体である：

30

【0040】

【化 5】



40

ここで、R¹ および R² の各々は、別個に、H、-CH₃、-OCH₃ または -OC₂H₅ である。同様に、連結しているアミド基の配向は、-NR-C(O)- への逆にできる。

【0041】

特定の実施態様では、R¹ および R² の両方は、水素であり得、この場合、そのアミンは、p - アミノベンズアニリドである。R¹ がメトキシであり、そして R² がメチルであるとき、この物質は、Fast Violet B として公知の市販染料である。R¹ および R² の両方が、両方共にメトキシであるとき、この物質は、Fast Blue R として公知の市販染料である。R¹ および R² の両方がエトキシであるとき、この物質

50

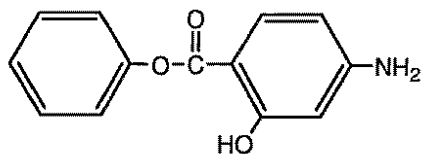
は、Fast Blue BBとして公知の市販染料である。別の実施態様では、このアミンは、4 - アミノアセトアニリドである。

【0042】

1実施態様では、芳香族アミンは、 $-C(O)O-$ 基で連結された2個の芳香族部分を含むアミンであり得る。各基は、酸素連結アミンおよびアゾ連結アミンについて上記のように、置換され得る。1実施態様では、このアミンは、次式で表わされるか、それらの位置異性体である：

【0043】

【化6】



10

図示した物質は、サリチル酸フェニル - 4 - アミノまたは4 - アミノ - 2 - ヒドロキシ安息香酸フェニルエステルであり、これは、市販されている。

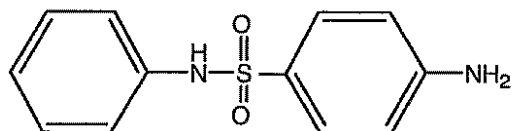
【0044】

この芳香族アミンは、 $-SO_2-$ 基で連結された2個の芳香族部分を含むアミンであり得る。この芳香族部分の各々は、酸素連結アミンおよびアゾ連結アミンについて上記のように、置換できる。1実施態様では、その連鎖は、 $-SO_2-$ に加えて、さらに、 $-NR-$ 、具体的には、 $-NH-$ 基を含み、その結果、この連結全体は、 $-SO_2NR-$ または $-SO_2NH-$ である。1実施態様では、この芳香族アミンは、以下の構造で表わされる：

20

【0045】

【化7】

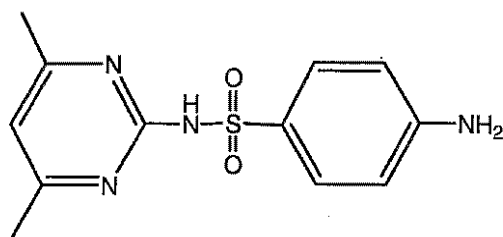


30

図示した構造は、4 - アミノ - N - フェニル - ベンゼンスルホンアミドのものである。それらの市販のバリエーションは、スルファメタジン、すなわち、N' - (4, 6 - ジメチル - 2 - ピリミジニル)スルファニルアミド (CAS # 57 - 68 - 1) であり、これは、以下の構造で表わされると考えられている：

【0046】

【化8】



40

スルファメタジンは、市販されている。

【0047】

この芳香族アミンは、ニトロ置換アニリンであり得、これは、同様に、酸素連結アミンおよびアゾ連結アミンについて上記のような置換基を持つ。ニトロアニリンのオルト - 、メタ - およびパラ - 置換異性体が含まれる。1実施態様では、このアミンは、3 - ニトロ - アニリンである。

【0048】

50

この芳香族アミンはまた、アミノキノリンであり得る。市販の物質には、3 - アミノキノリン、5 - アミノキノリン、6 - アミノキノリンおよび8 - アミノキノリンならびに同族体（例えば、4 - アミノキナルジン）が挙げられる。

【0049】

この芳香族アミンはまた、アミノベンゾイミダゾール（例えば、2 - アミノベンゾイミダゾール）であり得る。

【0050】

この芳香族アミンはまた、N, N - ジアルキルフェニレンジアミン（例えば、N, N - ジメチル - 1, 4 - フェニレンジアミン）であり得る。

【0051】

この芳香族アミンはまた、上記の種々の置換基を有する環置換ベンジルアミンであり得る。1つのこのようなベンジルアミンには、2, 5 - ジメトキシベンジルアミンがある。

【0052】

この芳香族アミンは、一般に、1個またはそれ以上の活性（縮合可能）アミノ基を含有し得る。時には、単一の反応性アミノ基が好ましい。上記N, N - ジメチルフェニレンジアミンの場合のように、複数のアミノは、特に、その重合体の過度の架橋またはゲル化を回避するために比較的に穏やかな条件下にて反応されるなら、同様に、有用であり得る。

【0053】

上記芳香族アミンは、単独で、または互いに併用して、使用できる。それらはまた、芳香族または非芳香族（例えば、脂肪族）アミン（これらは、1実施態様では、1個～8個の炭素原子を含む）と併用できる。他の芳香族アミンには、アミノジフェニルアミンのようなアミンを挙げることができる。これらの追加アミンは、種々の理由のために、含めることができる。時には、いくつかの残留酸官能性が比較的に嵩張った芳香族アミンと不完全に反応する傾向にあり得る場合、この重合体の酸官能性の完全な反応を保証するために、脂肪族アミンを組み込むことが望まれ得る。あるいは、この脂肪族アミンは、芳香族アミンの性能の大部分を維持しつつ、価格の高い芳香族アミンの一部と置き換えられ得る。脂肪族モノアミンには、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミンおよびそれより高級なアミンが挙げられる。ジアミンまたはポリアミンは、単一の反応性アミノ基だけを有する、すなわち、第一級または第二級基、好ましくは、第一級基であるという条件で、この機能に使用できる。ジアミンの適当な例には、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が挙げられる。このようなアミンの量は、典型的には、この芳香族アミンの量と比較して、少量、すなわち、重量基準またはモル基準で存在している全アミンの50%未満であるが、それより多い量（例えば、70～130%または90～110%）は、使用できる。代表的な量には、10～70重量パーセント、または15～50重量パーセント、または20～40重量パーセントが挙げられる。これらの範囲内における4 - フェノキシアニリンとジメチルアミノプロピルアミンとの特定の組み合わせを使用すると、例えば、すす分散の点から、特に良好な性能が得られる。特定の実施態様では、これらの重合体は、3種またはそれ以上の異なるアミン（例えば、3 - ニトロアニリン、4 - (4 - ニトロフェニルアゾ) アニリン、およびジメチルアミノプロピルアミン）で官能化され得る。

【0054】

いくつかの高分子量無水マレイン酸グラフト化オレフィン共重合体（これは、等モル量またはモル過剰の3 - ニトロアニリンと反応される）は、十分に調合されたヘビーデューティーディーゼル油とブレンドされるとき、望ましくない高い動粘度を与え得る。脂肪族アミンを含有させると、この問題が改善され得ることが発見された。例えば、3 - ニトロアニリン含有分散剤重合体は、ジメチルアミノプロピルアミン（DMAPA）で後処理されて、事実上、この問題をなくすことができる。特定の実施態様では、使用されるDMA

10

20

30

40

50

PAの量は、モル基準で、重合体骨格にグラフトされる無水マレイン酸の量のおよそ5%~25または30%である。

【0055】

あるいは、2個またはそれ以上の反応性基（特に、第一級基）を有するアミンは、その重合体組成物に分枝または架橋する量を提供するために、限られた量で、使用され得る。適当なポリアミンには、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、プロピレンジアミン、ジアミノシクロヘキサン、メチレン-ビス-シクロヘキシルアミン、2,7-ジアミノフルオレン、オルト、メタまたはパラ-キシレンジアミン、オルト、メタまたはパラ-フェニレンジアミン、4,4-オキシジアニリン、1,5-、1,8-または2,3-ジアミノナフタレン、および2,4-ジアミノトルエンが挙げられる。本発明の分散剤-粘度調整剤のすす取り扱い特性は、少量の分枝または架橋ポリアミンを組み込むとき、さらに強化できることが発見されている。しかしながら、その組み込み量は、この重合体のゲル形成または不溶性を引き起こさない低いレベルに制限すべきである。代表的な量には、使用される全アミンに基づいて、1~15、または3~10、または7~9重量パーセント、あるいは、この重合体に基づいて、0.1~1、または0.2~0.6、または0.3~0.5重量パーセントが挙げられる。適当な量は、約1分子の第一級アミンが、1個の重合体鎖あたり、1個の酸官能性と反応して、残留している酸官能性を（他の）芳香族アミンと反応させるように、計算できる。あるいは、もし、この酸官能性が二酸（例えば、マレイン酸または無水物）により提供されるなら、1個の第一級アミンは、1個の重合体鎖あたり、1個の無水マレイン酸部分（これは、2個の酸基を含有する）と反応でき、それにより、イミド形成により、両方の酸基と反応される。

【0056】

この重合体上の反応された芳香族アミンの量は、典型的には、その重合体骨格の重量に基づいて、2~10重量パーセント、例えば、2~8重量パーセントまたは2.8~6.6重量パーセントまたは3~5重量パーセントを構成する。これらの数は、芳香族アミンモノマー（例えば、フェノキシフェニルアミン）の量に相当しており、そして当業者に明らかのように、芳香族アミンの高いまたは低い分子量を考慮して、調節され得る。このアミンの量は、特定の実施態様では、この重合体の利用可能なカルボン酸官能性と反応させるために、化学量論量であり得る。

【0057】

このアミンは、そのアミンを重合体の酸官能性と縮合することにより、またはアミンを反応性酸モノマーと予め縮合して、予め縮合したアミン含有モノマーを重合体鎖に組み込むことにより、この重合体に導入できる。

【0058】

本発明の特定の実施態様では、使用される重合体成分は、アミン型または分子量が異なるかあるいはアミン型と分子量の両方が異なる複数（すなわち、2種またはそれ以上）の重合体反応生成物の混合物を含み得る。例えば、3-ニトロアニリンと縮合される重合体の混合物は、アミド連鎖により連結された2個の芳香族部分を含むアミンと縮合された重合体と併用できる。同様に、12,000および40,000の分子量を有する重合体の混合物が使用され得る。このような混成分子量重合体は、例えば、3-ニトロアニリンまたは他の適当な芳香族アミンのいずれかの縮合生成物であり得る。

【0059】

本発明の誘導体化重合体は、潤滑油の添加剤として有用である。それらは、潤滑油に、分散性、粘度指数の向上、耐摩耗性能および/または酸化防止特性を与えるのに有効である潤滑剤の多機能添加剤である。それらは、種々の潤滑粘性のあるオイル（天然および合成潤滑油ならびにそれらの混合物を含めて）にて、使用できる。これらの新規の誘導体化グラフト共重合体は、火花点火および圧縮点火内燃機関用のクランク室潤滑油にて、使用できる。これらの組成物はまた、ガスエンジンまたはタービン、自動変速機油、ギア潤滑剤、金属加工潤滑剤、油圧作動液、および他の潤滑油ならびにグリース組成物にて、使用できる。自動車の燃料組成物でのそれら使用もまた、考慮される。

【 0 0 6 0 】

本発明の潤滑油組成物で使用される基油は、the American Petroleum Institute (API) Base Oil Interchangeability Guidelinesで指定された第Ⅰ族～第Ⅴ族の基油のいずれかから選択され得る。これらの5つの基油群は、以下のとおりである：

【 0 0 6 1 】

【 化 9 】

基油の分類	イオウ (%)	飽和物 (%)	粘度指数
第Ⅰ族	>0.03 および／または	<90	80～120
第Ⅱ族	<0.03 および	>90	80～120
第Ⅲ族	<0.03 および	>90	>120
第Ⅳ族	全てポリアルファオレフィン (PAO)		
第Ⅴ族	第Ⅰ族、第Ⅱ族、第Ⅲ族、または第Ⅳ族に含まれない他の全て		

10

第Ⅰ族、第Ⅱ族、第Ⅲ族は、鉱油ベースストックである。次いで、この潤滑粘性のあるオイルには、天然または合成潤滑油およびそれらの混合物が挙げられる。鉱油および合成油（特に、ポリアルファオレフィン油およびポリエステル油）の混合物は、しばしば、使用される。

20

【 0 0 6 2 】

天然油には、動物油および植物油（例えば、ヒマシ油、ラード油および他の植物酸エステル）だけでなく、鉱物性の潤滑油（例えば、液状の石油オイル、およびパラフィンタイプ、ナフテンタイプまたは混合したパラフィン - ナフテンタイプであって、かつ溶媒処理された鉱物性潤滑油または酸処理された鉱物性潤滑油）が包含される。水素処理油または水素化分解油は、有用な潤滑粘性のあるオイルの範囲内に含まれる。

【 0 0 6 3 】

石炭またはけつ岩から誘導される潤滑粘性のあるオイルもまた、有用である。合成の潤滑油には、以下の炭化水素油およびハロゲン置換炭化水素油が包含される。この炭化水素油およびハロゲン置換炭化水素油には、例えば、重合されたオレフィンおよびインターポリマー化されたオレフィンおよびそれらの混合物、アルキルベンゼン、ポリフェニル（例えば、ビフェニル、テルフェニルおよびアルキル化されたポリフェニル）；アルキル化されたジフェニルエーテルおよびアルキル化されたジフェニルスルフィドおよびそれらの誘導体、それらの類似物および同族体がある。

30

【 0 0 6 4 】

アルキレンオキシド重合体およびインターポリマーおよびそれらの誘導体、および末端水酸基が、例えば、エステル化またはエーテル化により修飾されたものは、使用できる周知の合成潤滑油の他のクラスを構成する。

【 0 0 6 5 】

使用できる合成潤滑油の他の適当なクラスには、ジカルボン酸のエステル、および $C_5 \sim C_{12}$ モノカルボン酸およびポリオールまたはポリオールエーテルから製造したものが包含される。他の合成潤滑油には、リン含有酸の液状エステル、重合体テトラヒドロフラン、シリコンベース油（例えば、ポリアルキル - 、ポリアリール - 、ポリアルコキシ - またはポリアリールオキシ - シロキサン油およびシリケート油）が挙げられる。水素処理したナフテン油もまた公知であり、そしてフィッシャー - トロプシュ気液合成手順により調製されたオイルおよび他の気液オイルと同様に、使用できる。1実施態様では、本発明の組成物は、気液オイルで使用する時、有用である。

40

【 0 0 6 6 】

未精製油、精製油および再精製油（これは、上で開示のタイプの天然油または合成油のいずれかである；これは、これらのいずれかの2種またはそれ以上の混合物であってもよ

50

い)は、本発明の組成物中で用いられ得る。未精製油とは、天然原料または合成原料から、さらに精製処理することなく、直接得られるオイルである。精製油は、1種またはそれ以上の特性を改良するべく、1段またはそれ以上の精製段階でさらに処理されたこと以外は、未精製油と類似している。再精製油は、すでに使用された精製油に、精製油を得るのに用いた工程と類似の工程を適用することにより、得られる。このような再精製油は、消費された添加剤、および油の分解生成物を除去するべく指示された方法により、しばしばさらに処理される。

【0067】

本発明の特定の実施態様では、この潤滑粘性のあるオイルは、100 で、少なくとも $3.5 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 、あるいは、少なくとも 3.7 または少なくとも $3.9 \text{ mm}^2 / \text{s}$ の動粘度を有する。特定の実施態様では、この動粘度は、100 で、 $6 \text{ mm}^2 / \text{s}$ まで、または $5 \text{ mm}^2 / \text{s}$ までである。

【0068】

一般に、本発明の潤滑油組成物は、そのオイルに、VIの向上、分散性、耐摩耗性能および/または酸化防止特性を与えるのに有効な少量で、この新規な誘導体化グラフト共重合体を含有する。適当な濃度範囲は、このオイル組成物の全重量に基づいて、0.1~3重量%の誘導体化グラフト共重合体である。他の濃度範囲は、このオイル組成物の全重量に基づいて、0.5~1.5重量%の誘導体化グラフト共重合体である。

【0069】

この誘導体化グラフト共重合体の濃縮物は、潤滑粘性のある担体または希釈油中の濃縮物の全重量に基づいて、1~50重量%の本発明の誘導体化グラフト共重合体である。その最終のオイル含有アミン反応重合体はまた、この形状にて、その分子量を低下させその剪断安定性を高めるために、剪断分解され得る。この場合、強力な液体ホモジナイザー(例えば、APV Gaulin, Wilmington, Massachusetts から製造されたもの、および米国特許第5,538,651号で記載されたもの)が使用できる。

【0070】

本発明の重合体は、潤滑組成物中にて、通常の潤滑剤添加剤と併用され得る。このような添加剤には、追加分散剤、清浄剤、酸化防止剤、流動点降下剤、耐摩耗剤、高分子粘度調整剤、および当業者によく知られている他の物質が挙げられ得る。例えば、本発明の重合体は、適当な量の水素化スチレン/共役ジエン型の粘度調整剤(すなわち、これは、本発明に従って芳香族アミンと縮合されていない)と併用され得る。このような粘度調整剤は、Septon(商品名)で、市販されている。

【0071】

本明細書中で使用する「ヒドロカルビル置換基」または「ヒドロカルビル基」との用語は、通常の意味で使用され、これは、当業者に周知である。具体的には、それは、分子の残部に直接結合した炭素原子を有しそして炭化水素的性質または主として炭化水素的な性質を有する基を意味する。ヒドロカルビル基の例には、以下が挙げられる：

- 炭化水素置換基、すなわち、脂肪族置換基(例えば、アルキルまたはアルケニル)、脂環族置換基(例えば、シクロアルキル、シクロアルケニル)、および芳香族置換された芳香族置換基、脂肪族置換された芳香族置換基および脂環族置換された芳香族置換基などだけでなく、環状置換基。ここで、この環は、分子の他の部分により、完成されている(例えば、2個の置換基は、一緒になって、環を形成する)；

- 置換された炭化水素置換基、すなわち、非炭化水素基を含有する置換基。この非炭化水素基は、本発明の文脈では、置換基の主な炭化水素的性質を変化させない(例えば、ハロ(特に、クロロおよびフルオロ)、ヒドロキシ、アルコキシ、メルカプト、アルキルメルカプト、ニトロ、ニトロソ、およびスルホキシ)；

- ヘテロ置換基、すなわち、本発明の文脈内では、主として炭化水素的性質を有しながら、環または鎖の中に存在する炭素以外の原子を有するが、その他は炭素原子で構成されている基。ヘテロ原子には、イオウ、酸素、窒素が挙げられ、ピリジル、フリル、チエニ

10

20

30

40

50

ルおよびイミダゾリルのような置換基を包含する。一般に、このヒドロカルビル基では、各 10 個の炭素原子に対し、2 個以下の非炭化水素置換基、好ましくは、1 個以下の非炭化水素置換基が存在する。典型的には、このヒドロカルビル基には、このような非炭化水素置換基は存在しない。

【0072】

上記物質のいくつかは、最終調合物と相互作用し得、その結果、最終調合物の成分は、最初に加えたものとは異なり得ることが知られている。例えば、金属イオン（例えば、清浄剤のもの）は、他の分子の他の酸性またはアニオン性部位に移動できる。そのように形成された生成物は、本発明の組成物をその目的用途で使用するに形成される生成物を含めて、簡単に記述できない場合がある。それにもかかわらず、このような全ての改良および反応生成物は、本発明の範囲内に含まれる；本発明は、上記成分を混合することにより調製された組成物を包含する。

10

【実施例】

【0073】

（実施例 1）

Mitsui's Lucant（商標）A-5320H 重合体から、分散剤を調製する。Lucant A-5320 H は、エチレンとプロピレンの非晶質チーグラータ共重合体（GPC $M_n = 7700$ ）であり、これは、（高剪断ミキサー中で、遊離ラジカル過酸化剤開始剤の存在下にて）、3 重量%の無水マレイン酸のレベルまで、無水マレイン酸でランダムにグラフトされている。最終生成物は、 $M_n = 88106$ および $M_w = 17200$ の分子量（GPC ポリスチレン標準）および $40 \sim 45 \text{ mg KOH/g}$ の全酸価を有する。Lucant A (2600 g) を希釈油 5873 g と混合し、その混合物を 110 °C まで温め、次いで、30 分間にわたって、4-フェニルアゾアニリン 180 g を少しずつ加える。この混合物を、110 °C で、30 分間、次いで、160 °C で、10.5 時間攪拌する。ケイ藻土を使用して、生成物を濾過する。収量 = 8289 g、窒素の重量% = 0.46、100 °C での動粘度（「KV」；D445—100）= $79 \text{ mm}^2/\text{s}$ (cSt)。

20

【0074】

（実施例 2）

Mitsui Lucant（商標）A-5320H (180 g) を希釈油 398 g で希釈することにより、分散剤を調製する。その混合物を 70 °C まで温め、この調製物に、75 分間にわたって、トルエン 15 mL に溶解したエチレンジアミン 700 mg を滴下する。この混合物を 110 °C まで温め、そして 20 分間にわたって、4-フェニルアゾアニリン 7.9 g を少しずつ加えた。温度を、3.5 時間にわたって、160 °C まで上げ、そしてケイ藻土を使用して、生成物を濾過する。収量 = 558 g、窒素% = 0.50、KV = $158 \text{ mm}^2/\text{s}$ 。

30

【0075】

（実施例 3）

Mitsui Lucant（商標）A-5320H (180 g) を希釈油 399 g で希釈することにより、分散剤を調製する。その混合物を 110 °C まで温め、そして 30 分間にわたって、4-フェニルアゾアニリン 8.0 g を少しずつ加える。この調製物を、110 °C で、5.5 時間保持し、次いで、75 分間にわたって、エチレンジアミン 700 mg を滴下する。この調製物を、110 °C で、30 分間保持し、次いで、2 時間にわたって、160 °C まで温める。生成物をケイ藻土で濾過する。収量 = 555 g、窒素% = 0.36、KV = $152 \text{ mm}^2/\text{s}$ 。

40

【0076】

（実施例 4）

Mitsui Lucant（商標）A-5320H (180 g) を希釈油 400 g で希釈することにより、分散剤を調製する。その混合物を 160 °C まで加熱し、そして 4-フェニルアゾアニリン 7.9 g を、20 分間にわたって、少しずつ加えた。この調製物を

50

、160 で、4.5時間保持し、次いで、30分間にわたって、2,4-ジアミノトルエン1.4gを少しずつ加える。最後に、生成物を、160 で、2時間保持し、そしてケイ藻土で濾過する。収量 = 562 g、窒素% = 0.26、KV = 141 mm² / s。

【0077】

(実施例5)

Mitsui Lucant (商標) A 5320H (175 g) を希釈油406 gで希釈することにより、その混合物を110 まで温めることにより、次いで、30分間にわたって、スルファメタジン17.1gを加えることにより、分散剤を調製する。その混合物を、110 で、30分間、次いで、160 で、18時間攪拌する。ケイ藻土を使用して、生成物を濾過する。収量 = 567 g、窒素% = 0.46、KV = 631 mm² / s。

10

【0078】

(実施例6)

Lucant (商標) A 5320H (175 g)、希釈油401 g、4-(4-ニトロフェニルアゾ)アニリン15 g、および160 で6.5時間の保持時間を使って、実施例5の方法を使用して、分散剤を調製する。収量 = 564 g、窒素% = 0.52、KV = 171 mm² / s。

【0079】

(実施例7)

Lucant (商標) A 5320H (2067 g)、希釈油4759 g、N-(4-アミノ-5-メトキシ-2-メチル-フェニル)-ベンズアミド (Fast Violet B) 186 g、および160 で6時間の保持時間を使って、実施例1の方法を使用して、分散剤を調製する。収量 = 6639 g、窒素% = 0.24、KV = 296 mm² / s。

20

【0080】

(実施例8)

Lucant (商標) A 5320H (2025 g)、希釈油4687 g、N-(4-アミノ-2,5-ジメトキシ-フェニル)-ベンズアミド (Fast Blue RR) 194 g、および160 で7時間の保持時間を使って、実施例1の方法を使用して、分散剤を調製する。収量 = 6570 g、窒素% = 0.27。

30

【0081】

(実施例9)

Lucant (商標) A 5320H (180 g)、希釈油402 g、4-アミノアセトアニリド10.1 g、および160 で6時間の保持時間を使って、実施例5の方法を使用して、分散剤を調製する。収量 = 556 g、窒素% = 0.35、KV = 557 mm² / s。

【0082】

(比較例10)

Lucant (商標) A 5320H (1600 g)、希釈油3597 g、および4-アミノジフェニルアミン103 gを使用して、実施例1の方法(160 で、7.5時間に代えて4.5時間保持すること以外)に従って、比較分散剤を調製する。収量 = 5162 g、窒素% = 0.374、KV = 118 mm² / s。

40

【0083】

(比較例11)

Mitsui Lucant (商標) A 5320H (180 g)、希釈油397 g、エチレンジアミン700 mg、トルエン30 mL、4-アミノジフェニルアミン7.4 g、および160 で3時間の保持時間を使って、実施例2の方法により、分散剤を調製する。収量 = 548 g、窒素% = 0.24、KV = 224 mm² / s。

【0084】

(比較例12)

50

Mitsui Lucant (商標) A 5320H (180 g)、希釈油 397 g、4 - アミノジフェニルアミン 7.4 g、エチレンジアミン 700 mg、および 160 で 5 時間の保持時間を使って、実施例 3 の方法により、分散剤を調製する。収量 = 549 g、窒素 % = 0.20、KV = 233 mm² / s。

【0085】

(比較例 13)

Lucant (商標) A 5320 H (3685 g)、希釈油 5875 g、ジメチルアミノプロピルアミン 97 g、および 160 で 5.5 時間の保持時間を使って、実施例 1 の方法により、分散剤を調製する。収量 = 8219 g、窒素 % = 0.38、KV = 67 mm² / s。

10

【0086】

(実施例 14)

Lucant A 5320H (2700 g)、希釈油 5995.9 g、3 - ニトロアニリン 139.8 g、および 170 で 10 時間の保持時間を使って、実施例 1 の方法に従って、分散剤を調製する。収量 = 7690 g、窒素 % = 0.32、KV = 105 mm² / s。

【0087】

(実施例 15)

Lucant A 5320H (1642 g)、希釈油 3708 g、4 - フェノキシアニリン 114 g、および 160 で 5 時間の保持時間を使って、実施例 1 の方法に従って、分散剤を調製する。収量 = 5256 g、窒素 % = 0.19、KV = 86 mm² / s。

20

【0088】

(実施例 16)

Mitsui Lucant A 5320H (2300 g) を希釈油 5118 g で希釈することにより、分散剤を調製する。その混合物を 110 まで温め、そして 30 分間にわたって、この調製物に、4 - フェノキシアニリン 80 g を少しずつ加える。この混合物を、3.5 時間にわたって、160 まで温める。2 時間にわたって、ジメチルアミノプロピルアミン (44 g) を滴下する。この調製物を、160 で、3 時間攪拌し、次いで、ケイ藻土を使用して、濾過する。収量 = 7195 g、KV = 70 mm² / s。

【0089】

30

(実施例 17)

Lucant A 5320H (175 g)、希釈油 392.3 g、4 - フェノキシアニリン 9.1 g、およびジメチルアミノプロピルアミン 1.7 g を使って、実施例 12 の方法に従って、分散剤を調製する。収量 = 552 g、窒素 % = 0.22、KV 100 = 76 mm² / s。

【0090】

(実施例 18)

Lucant A 5320H (180 g)、希釈油 397.5 g、4 - フェノキシアニリン 3.1 g、およびジメチルアミノプロピルアミン 5.2 g を使って、実施例 12 の方法に従って、分散剤を調製する。収量 = 561 g、窒素 % = 0.30、KV = 68 mm² / s。

40

【0091】

(実施例 19)

Lucant A 5320H (175 g)、希釈油 395.3 g、4 - (4 - ニトロフェニルアゾ) アニリン 9.5 g、およびジメチルアミノプロピルアミン 2.7 g を使って、実施例 12 の方法に従って、分散剤を調製する。収量 = 5557 g、窒素 % = 0.51、KV = 94 mm² / s。

【0092】

(実施例 20)

Lucant A 5320H (180 g)、希釈油 407.7 g、4 - (4 - ニトロ

50

フェニルアゾ) アニリン 2.5 g、および 4 - フェノキシアニリン 10.6 g を使って、実施例 12 の方法に従って、分散剤を調製する。収量 = 575 g、窒素 % = 0.21、 $KV = 92 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 。

【0093】

(実施例 21)

マレイン化 (maleinated) エチル - プロピレン共重合体 ($M_n = 50,000$ 、2.3 重量% 無水マレイン酸) 70 g を希釈油 518 g に溶解する。その溶液を、窒素でパージしつつ、110 °C まで温める。この溶液に、30 分間にわたって、3 - ニトロアニリン 2.3 g を加える。その混合物を 160 °C まで温め、この温度で、10 時間撹拌する。その温度で、1 時間にわたって、ジメチルアミノプロピルアミン (希釈油 10 g に溶解した 170 mg) を滴下し、この混合物を、160 °C で、さらに 2 時間撹拌する。得られた物質をケイ藻土で濾過する。

【0094】

上で調製した実験試料のいくつかに対して、すす分散性スクリーン試験を実行する。この試験では、Mack (商標) T-11 エンジン試験の試験ドレインの末端から得た使用済みオイル試料のうち、比較的に高い程度の粘度上昇を示したものに、特定量 (例えば、1 重量%) の候補化学物質 (candidate chemistry) を加える。この試料を振動にかけ、Society of Automotive Engineers (SAE) Technical Paper 2001-01-1967, 「Understanding Soot Mediated Oil Thickening: Rotational Rheology Techniques to Determine Viscosity and Soot Structure in Peugeot XUD-11 BTE Drain Oils」、M. Parry, H. George, and J. Edgar, presented at International Spring Fuels & Lubricants Meeting & Exhibition, Orlando, Florida, May 7-9, 2001 で記載された方法により、この候補がすす分子間の結合の蓄積を減らす性能を、弾性率として、測定する。計算したパラメータは、 G' と呼ぶ。この実験化学物質で処理した試料の G' を、添加剤なしの排油の G' と比較し、後者を 1.00 と規定する。1.00 未満の G' の値は、すす分散における有効性が高まることを示す。

【0095】

【化 10】

以下から得た分散剤	芳香族アミン成分	1%分散剤での G'
実施例 1	4-フェニルアゾアニリン	0.08
実施例 2	4-フェニルアゾアニリン+エチレンジアミン	0.02
実施例 3	4-フェニルアゾアニリン+エチレンジアミン	0.02
実施例 4	4-フェニルアゾアニリン+エチレンジアミン	0.02
比較例 10	4-アミノジフェニルアミン	0.20
比較例 11	4-アミノジフェニルアミン+エチレンジアミン	0.03
比較例 12	4-アミノジフェニルアミン+エチレンジアミン	0.16

この結果から、4 - フェニルアゾアニリンを使って調製した生成物は、一般に、4 - アミノジフェニルアミンを使用して調製した対応する物質よりも良好なすす分散性を与えることが明らかである。さらに、エチレンジアミンのような分枝または架橋ジアミンを少量追加して存在させると、良好なすす分散性能が生じる。

【0096】

次の表は、さらに、高度に共役された芳香族アミン Lubricant 試料についてのすすス

クリーン試験の結果を示し、結果は、 G' 値として、提供されている。

【0097】

【化11】

以下から 得た分散剤	芳香族アミン成分	G' , 0.5%	G' , 1%	G' , 2%
実施例5	スルファメタジン	0.26	0	0.02
実施例6	4-(4-ニトロフェニルアゾ)アニリン	0.05	0.02	0.01
実施例7	ファストバイオレット B	0.03	0.01	0
実施例8	ファストバイオレットブルー RR	0.06	0.01	0
実施例9	4-アミノアセトアニリド	0.34	0.09	0.03
実施例14	3-ニトロアニリン	0.36	0.10	0.02
実施例19	ニトロフェニルアゾアニリン + ジメチルアミノプロピルアミン	0.26	0.10	検出せず
比較例13	ジメチルアミノプロピルアミン	0.33	0.18	0.10

これらの結果は、特に、1%および2%の分散剤レベルにおいて、本発明の芳香族アミンを使用することにより、良好な性能を示す。

【0098】

上で引用した各文献の内容は、本明細書中で参考として援用されている。実施例を除いて、他に明らかに指示がなければ、物質の量を特定している本記述の全ての数値量、反応条件、分子量、炭素原子数などは、「約」という用語により修飾されることが分かる。他に指示がなければ、本明細書中で言及した各化学物質または組成物は、その異性体、副生成物、誘導体、および市販等級の物質中に存在すると通常考えられているような他のこのような物質を含有し得る、市販等級の物質であると解釈されるべきである。しかしながら、各化学成分の量は、他に指示がなければ、市販等級の物質に通例存在し得る溶媒または希釈油を除いて、提示されている。同様に、本発明の各要素の範囲および量は、他の要素のいずれかの範囲または量と併用できる。本明細書中で示した上限および下限の量、範囲および比は、別個に組み合わせられ得ることが分かる。本明細書中で使用する「本質的になる」との表現には、問題の組成物の基本的で新規な特性に著しく影響を与えない物質が含まれていてもよい。

10

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 1 0 M 133/32	(2006.01)	C 1 0 M 133/32
C 1 0 M 133/40	(2006.01)	C 1 0 M 133/40
C 1 0 M 133/38	(2006.01)	C 1 0 M 133/38
C 1 0 M 133/06	(2006.01)	C 1 0 M 133/06
C 1 0 M 133/26	(2006.01)	C 1 0 M 133/26
C 1 0 M 135/10	(2006.01)	C 1 0 M 135/10
C 1 0 M 101/04	(2006.01)	C 1 0 M 101/04
C 1 0 M 101/02	(2006.01)	C 1 0 M 101/02
C 1 0 M 107/02	(2006.01)	C 1 0 M 107/02
C 1 0 M 105/06	(2006.01)	C 1 0 M 105/06
C 1 0 M 105/72	(2006.01)	C 1 0 M 105/72
C 1 0 M 105/18	(2006.01)	C 1 0 M 105/18
C 1 0 M 105/32	(2006.01)	C 1 0 M 105/32
C 1 0 M 105/74	(2006.01)	C 1 0 M 105/74
C 1 0 M 107/50	(2006.01)	C 1 0 M 107/50
C 1 0 M 105/04	(2006.01)	C 1 0 M 105/04
C 1 0 N 20/02	(2006.01)	C 1 0 N 20:02
C 1 0 N 20/04	(2006.01)	C 1 0 N 20:04
C 1 0 N 30/02	(2006.01)	C 1 0 N 30:02
C 1 0 N 30/04	(2006.01)	C 1 0 N 30:04
C 1 0 N 40/25	(2006.01)	C 1 0 N 40:25

(74)代理人 100113413

弁理士 森下 夏樹

(72)発明者 コピッチ, マイケル ジェイ.

アメリカ合衆国 オハイオ 44092, ウィクリフ, レークランド ブールバード 29400

(72)発明者 ブデルスキ, ジョン ケー.

アメリカ合衆国 オハイオ 44092, ウィクリフ, レークランド ブールバード 29400

(72)発明者 フレンド, クリストファー

イギリス国 ディーイー56 1キューエヌ ベルパー ダービー, ピー.オー. ボックス 88

(72)発明者 ギーゼルマン, マット ディー.

アメリカ合衆国 オハイオ 44092, ウィクリフ, レークランド ブールバード 29400

(72)発明者 イブランド, レネ エー.

アメリカ合衆国 オハイオ 44092, ウィクリフ, レークランド ブールバード 29400

(72)発明者 ガリック ラグズ, メアリー

アメリカ合衆国 オハイオ 44092, ウィクリフ, レークランド ブールバード 29400

(72)発明者 ショーバー, バートン ジェイ.

アメリカ合衆国 オハイオ 44092, ウィクリフ, レークランド ブールバード 29400

審査官 品川 陽子

- (56)参考文献 特開2004-010799(JP,A)
米国特許第05264139(US,A)
米国特許第05409623(US,A)
特開昭63-179999(JP,A)
特表2003-504487(JP,A)
特開昭59-078208(JP,A)
特開平05-112791(JP,A)
特開2001-107074(JP,A)
特表2000-504361(JP,A)
特表2004-501251(JP,A)
特表2007-528435(JP,A)
化学大辞典 8 , 1962年, 第597頁

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10M 133/22
C10M 133/32
C10N 40/25
C10N 30/02
C10N 30/04