

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5383998号
(P5383998)

(45) 発行日 平成26年1月8日(2014.1.8)

(24) 登録日 平成25年10月11日(2013.10.11)

(51) Int.Cl.

F 1

C 10 M 159/12	(2006.01)	C 10 M 159/12
C 10 N 30/04	(2006.01)	C 10 N 30:04
C 10 N 40/04	(2006.01)	C 10 N 40:04
C 10 N 40/25	(2006.01)	C 10 N 40:25

請求項の数 51 (全 53 頁)

(21) 出願番号	特願2007-279570 (P2007-279570)
(22) 出願日	平成19年10月26日 (2007.10.26)
(65) 公開番号	特開2008-111127 (P2008-111127A)
(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	11/553974
(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 シェブロン・オロナイト・カンパニー・エルエルシー
アメリカ合衆国、カリフォルニア州 94583、サン・ラモン、ボーリンジャー・キャニオン・ロード 6001	
(74) 代理人	110000855 特許業務法人浅村特許事務所
(72) 発明者	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 94945、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) 下記の共重合体のうちの少なくとも一種：

(i) 下記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C₃ - C₂₈のモノカルボン酸もしくはそのエステル、またはC₄ - C₂₈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、ただし、該共重合可能な末端基の少なくとも20%はアルキルビニリデン構造を持つ、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)または(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) それぞれが、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、またはそれらの混合物と反応することができる、第二級もしくは第三級アミン基と少なくとも2個の官能基とを持つ、少なくとも一種のポリエーテル脂肪族アミン化合物。

【請求項2】

共重合体(i)、(ii)もしくは(iii)を、少なくとも一種のポリエーテル脂肪族化合物と、そして更に(1)少なくとも一種のエーテル化合物、あるいは(2)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芳香族化合物、あるいは(3)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、もしくは(1)、(2)もしくは(3)の混合物と反応させる請求項1に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項3】

共重合体(iii)(b)において、該共重合体(i)または共重合体(ii)または両者を成分(2)または(3)の存在下で、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請求項2に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項4】

前記ポリエーテル脂肪族アミン化合物が、脂肪族アミノヒドロキシル化合物から誘導される請求項1に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項5】

前記ポリエーテル脂肪族アミン化合物が、t-ブチルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、N-アミノプロピルモルホリン、ジエチルアミノプロピルアミン、またはジエチルアミノエチルアミンから誘導される請求項1に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項6】

前記ポリエーテル脂肪族アミン化合物がt-ブチルアミンから誘導される請求項5に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項7】

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8】

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9】

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8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(iii)である請求項1に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項11】

前記芳香族化合物が、下記からなる群より選ばれる請求項2に記載の潤滑油添加剤組成物：

(a) 下記式で表されるN-アリールフェニレンジアミン：

10

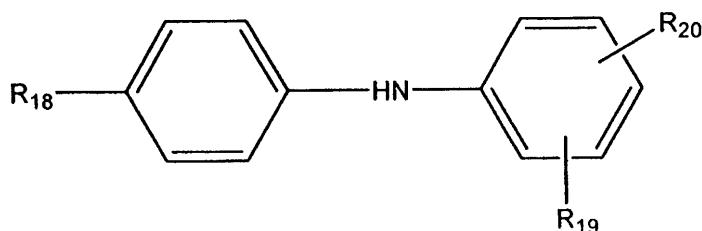
20

30

40

50

【化1】

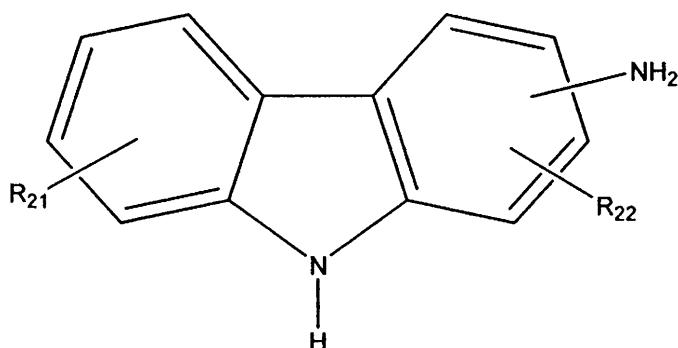


10

(式中、R₁₈は、H、-NHアリール、-NHアルカリール、もしくは炭素原子数4～24でアルキル、アルケニル、アルコキシリル、アラルキルまたはアルカリールから選ばれる分枝鎖もしくは直鎖炭化水素基であり、R₁₉は、-NH₂、-(NH(CH₂)_n)_mNH₂、-NHアルキル、-NHアラルキル、-CH₂-アリール-NH₂(ただし、nおよびmは各々1～10の値を有する)であり、そしてR₂₀は、水素、炭素原子数4～24のアルキル、アルケニル、アルコキシリル、アラルキルまたはアルカリールである)

(b) 下記式で表されるアミノカルバゾール：

【化2】

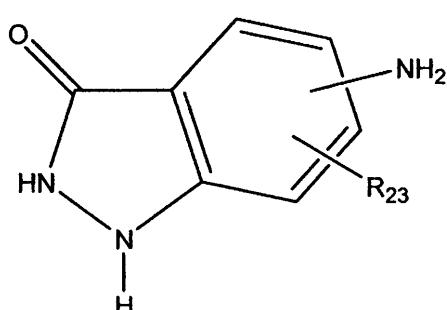


20

(式中、R₂₁およびR₂₂は各々独立に、水素、もしくは炭素原子数1～14のアルキル基またはアルケニル基を表す)

(c) 下記式で表されるアミノ-インダゾリノン：

【化3】

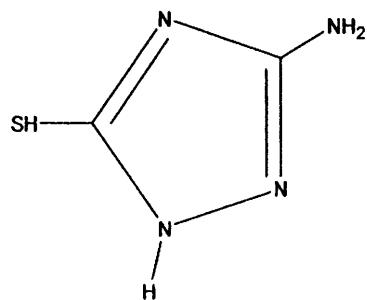


40

(式中、R₂₃は、水素または炭素原子数1～14のアルキル基である)

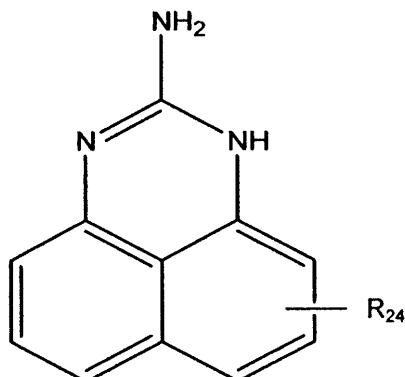
(d) 下記式で表されるアミノメルカプトトリアゾール：

【化4】



10

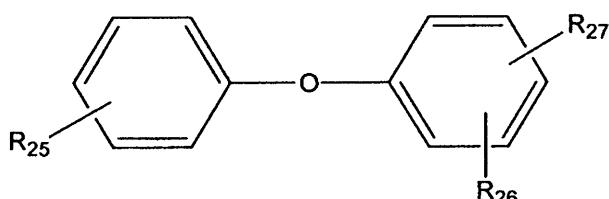
(e) 下記式で表されるアミノペリミジン：
【化5】



20

(式中、R₂₄は、水素または炭素原子数1～14のアルキル基を表す)

(f) 下記式で表されるアリールオキシフェニレンアミン：
【化6】



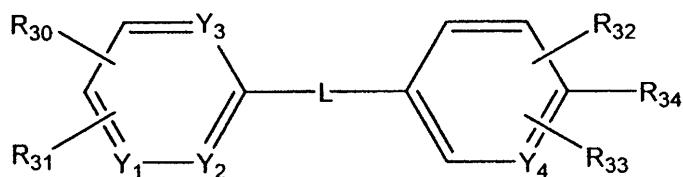
30

(式中、R₂₅は、H、-NHアリール、-NHアルカリール、もしくは炭素原子数4～24でアルキル、アルケニル、アルコキシリル、アラルキルまたはアルカリールであってよい分枝鎖もしくは直鎖基であり、R₂₆は、-NH₂、-(NH(CH₂)_n)_mNH₂、-NHアルキル、または-NHアラルキル(ただし、nおよびmは各々1～10の値を有する)であり、そしてR₂₇は、水素、炭素原子数4～24のアルキル、アルケニル、アルコキシリル、アラルキルまたはアルカリールである)

40

(g) 下記式で表される、L基で結合した2個の芳香族基からなる芳香族アミン：

【化7】



(式中、Lは、-O-、-N=N-、-NH-、-CH₂NH-、-C(O)NR₂₈-、
-C(O)O-、-SO₂-、-SO₂NR₂₉-、または-SO₂NH-（ただし、R₂₈お
よびR₂₉は独立に水素、炭素原子数1~8のアルキル基、アルケニル基またはアルコキシ
基を表す）から選ばれ、
10

各Y₁、Y₂、Y₃およびY₄は独立に、NまたはCHであり、ただし、Y₁とY₂両方とも
がNであることはない、

R₃₀およびR₃₁は独立に、水素、アルキル、アリール、アルカリール、アラルキル、
アルコキシ、ヒドロキシアルキル、アミノアルキル、-OH、-NO₂、-SO₃H、-SO₃Na、
-CO₂Hもしくはその塩、-NR₄₁R₄₂（ただし、R₄₁およびR₄₂は独立に水素
、アルキル、アリール、アリールアルキルまたはアルカリールである）を表し、

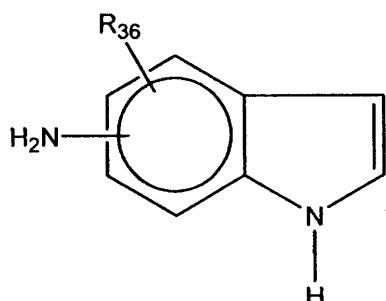
R₃₂およびR₃₃は独立に、水素、炭素原子数1~8のアルキル基、アルケニル基または
アルコキシ基、-OH、-SO₃Hまたは-SO₃Naを表し、
20

R₃₄は、-NH₂、-NHR₃₅（ただし、R₃₅は炭素原子数1~8のアルキル基または
アルケニル基を表す）、-CH₂-(CH₂)_n-NH₂または-CH₂-アリール-NH₂
であり、そしてnは0~10である）

(h) アミノチアゾール、アミノベンゾチアゾール、アミノベンゾチアジアゾールおよ
びアミノアルキルチアゾールからなる群より選ばれるアミノチアゾール、

(i) 下記式で表されるアミノインドール：

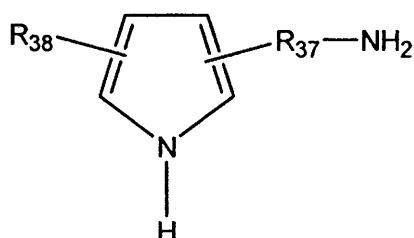
【化8】



(式中、R₃₆は、水素、もしくは炭素原子数1~14のアルキル基またはアルケニル基を
表す）
30

(j) 下記式で表されるアミノピロール：

【化9】



40

50

(式中、R₃₇は、炭素原子数2～6の二価アルキレン基を表し、そしてR₃₈は、水素、もしくは炭素原子数1～14のアルキル基またはアルケニル基を表す)

(k) ニトロアニリンまたは4-アミノアセトアニリドなどの環置換もしくは未置換のアニリン、

- (l) アミノキノリン、
- (m) アミノベンズイミダゾール、
- (n) N,N-ジアルキルフェニレンジアミン、
- (o) ベンジルアミン、および
- (p) ベンジルアルコール。

10

【請求項12】

前記芳香族アミンがN-アリールフェニレンジアミンである請求項11に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項13】

N-アリールフェニレンジアミンが、N-フェニルフェニレンジアミンである請求項12に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項14】

N-フェニルフェニレンジアミンが、N-フェニル-1,4-フェニレンジアミンである請求項13に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項15】

共重合体(i)の化合物(i)(b)が、数平均分子量(Mn)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16】

数平均分子量(Mn)が500乃至3000である請求項15に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項17】

数平均分子量(Mn)が1000乃至2500である請求項16に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項18】

30

(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19】

(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18に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項20】

(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21】

主要量の潤滑粘度の油、および少量の下記の化合物の反応によ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：

40

(A) 下記の共重合体のうちの少なくとも一種：

(i) 下記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C₃-C₂₈のモノカルボン酸もしくはそのエステル、またはC₄-C₂₈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、ただし、該共重合可能な末端基の少なくとも20%はアルキルビニリデン構造を持つ、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

50

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；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)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)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) それぞれが、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、またはそれらの混合物と反応することができる、第二級もしくは第三級アミン基と少なくとも2個の官能基とを持つ、少なくとも一種のポリエーテル脂肪族アミン化合物。

【請求項22】

共重合体(i)、(ii)または(iii)を、少なくとも一種のポリエーテル脂肪族化合物と、そして更に(1)少なくとも一種のポリエーテル芳香族化合物、もしくは(2)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芳香族化合物、もしくは(3)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、もしくは(1)、(2)もしくは(3)の混合物と反応させる請求項21に記載の潤滑油組成物。

【請求項23】

共重合体(iii)(b)において、該共重合体(i)、共重合体(ii)もしくは両者を、成分(2)もしくは(3)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22に記載の潤滑油組成物。

【請求項24】

前記ポリエーテル脂肪族アミン化合物が、脂肪族アミノヒドロキシル化合物から誘導される請求項21に記載の潤滑油組成物。

【請求項25】

前記ポリエーテル脂肪族アミン化合物が、t-ブチルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、N-アミノプロピルモルホリン、ジエチルアミノプロピルアミン、またはジエチルアミノエチルアミンから誘導される請求項21に記載の潤滑油組成物。

【請求項26】

前記ポリエーテル脂肪族アミン化合物がt-ブチルアミンから誘導される請求項25に記載の潤滑油組成物。

【請求項27】

前記共重合体が共重合体(i)である請求項21に記載の潤滑油組成物。

【請求項28】

前記共重合体が共重合体(ii)である請求項21に記載の潤滑油組成物。

【請求項29】

10

20

30

40

50

共重合体(iii)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28に記載の潤滑油組成物。

【請求項30】

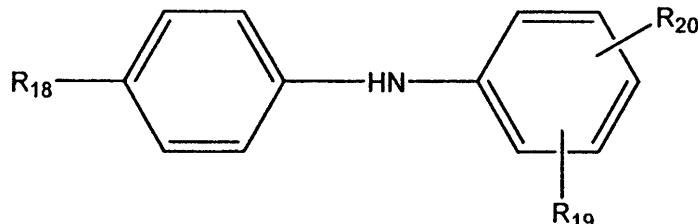
前記共重合体が共重合体(iii)である請求項21に記載の潤滑油組成物。

【請求項31】

前記芳香族化合物が、下記からなる群より選ばれる請求項22に記載の潤滑油組成物：

(a) 下記式で表されるN-アリールフェニレンジアミン：

【化10】

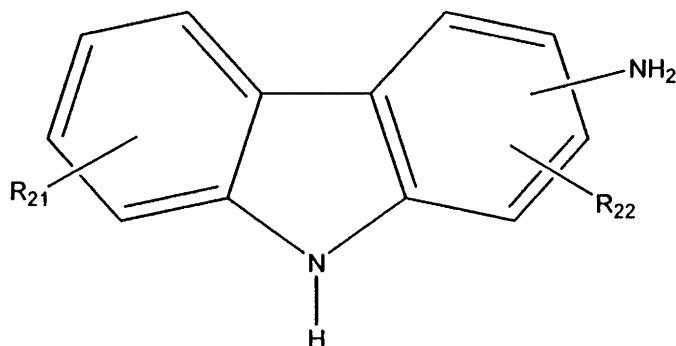


10

(式中、R₁₈は、H、-NHアリール、-NHアルカリール、もしくは炭素原子数4～24でアルキル、アルケニル、アルコキシリル、アラルキルまたはアルカリールから選ばれる分枝鎖もしくは直鎖炭化水素基であり、R₁₉は、-NH₂、-(NH(CH₂)_n)_mNH₂、-NHアルキル、-NHアラルキル、-CH₂-アリール-NH₂(ただし、nおよびmは各々1～10の値を有する)であり、そしてR₂₀は、水素、炭素原子数4～24のアルキル、アルケニル、アルコキシリル、アラルキルまたはアルカリールである)

(b) 下記式で表されるアミノカルバゾール：

【化11】

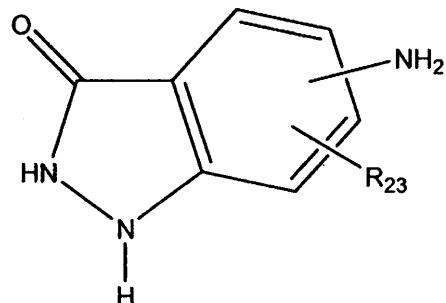


20

(式中、R₂₁およびR₂₂は各々独立に、水素、もしくは炭素原子数1～14のアルキル基またはアルケニル基を表す)

(c) 下記式で表されるアミノ-インダゾリノン：

【化12】



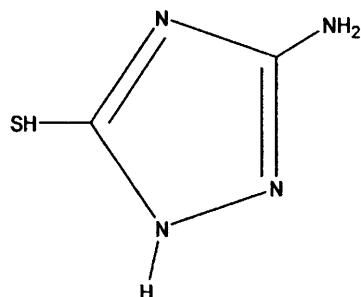
40

50

(式中、R₂₃は、水素または炭素原子数1～14のアルキル基である)

(d) 下記式で表されるアミノメルカプトトリアゾール：

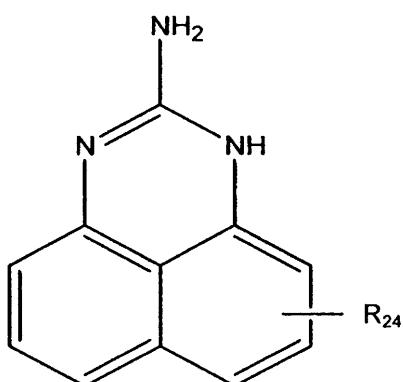
【化13】



10

(e) 下記式で表されるアミノペリミジン：

【化14】



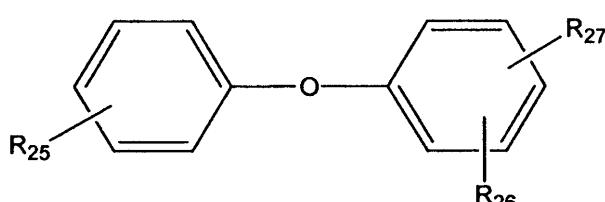
20

(式中、R₂₄は、水素または炭素原子数1～14のアルキル基を表す)

(f) 下記式で表されるアリールオキシフェニレンアミン：

30

【化15】

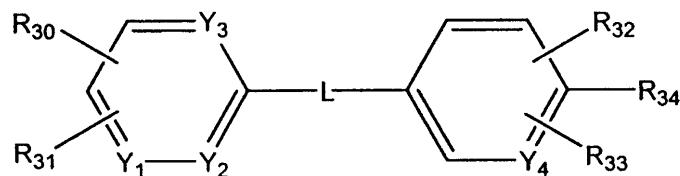


(式中、R₂₅は、H、-NHアリール、-NHアルカリール、もしくは炭素原子数4～24でアルキル、アルケニル、アルコキシリル、アラルキルまたはアルカリールであってよい分枝鎖もしくは直鎖基であり、R₂₆は、-NH₂、-(NH(CH₂)_n)_mNH₂、-NHアルキル、または-NHアラルキル(ただし、nおよびmは各々1～10の値を有する)であり、そしてR₂₇は、水素、炭素原子数4～24のアルキル、アルケニル、アルコキシリル、アラルキルまたはアルカリールである、ただし、R₂₅が水素、もしくは炭素原子数4～24でアルキル、アルケニル、アルコキシリル、アラルキルまたはアルカリールから選ばれる分枝鎖もしくは直鎖基であるときには、R₂₆は-NH₂、または-(NH(CH₂)_n)_mNH₂、-CH₂-(CH₂)_n-NH₂、または-CH₂-アリール-NH₂である)

40

(g) 下記式で表される、L基で連結した2個の芳香族基からなる芳香族アミン：

【化16】



(式中、Lは、-O-、-N=N-、-NH-、-CH₂NH-、-C(O)NR₂₈-、
-C(O)O-、-SO₂-、-SO₂NR₂₉-、または-SO₂NH-（ただし、R₂₈お
よびR₂₉は独立に水素、炭素原子数1~8のアルキル基、アルケニル基またはアルコキシ
基を表す）から選ばれ、

各Y₁、Y₂、Y₃およびY₄は独立に、NまたはCHであり、ただし、Y₁とY₂両方とも
がNであることはない、

R₃₀およびR₃₁は独立に、水素、アルキル、アリール、アルカリール、アラルキル、
アルコキシ、ヒドロキシアルキル、アミノアルキル、-OH、-NO₂、-SO₃H、-SO₃Na、
-CO₂Hもしくはその塩、-NR₄₁R₄₂（ただし、R₄₁およびR₄₂は独立に水素
、アルキル、アリール、アリールアルキルまたはアルカリールである）を表し、

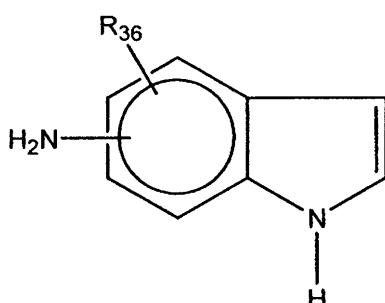
R₃₂およびR₃₃は独立に、水素、炭素原子数1~8のアルキル基、アルケニル基または
アルコキシ基、-OH、-SO₃Hまたは-SO₃Naを表し、

R₃₄は、-NH₂、-NHR₃₅（ただし、R₃₅は炭素原子数1~8のアルキル基または
アルケニル基を表す）、-CH₂-(CH₂)_n-NH₂または-CH₂-アリール-NH₂
であり、そしてnは0~10である）

(h) アミノチアゾール、アミノベンゾチアゾール、アミノベンゾチアジアゾールおよ
びアミノアルキルチアゾールからなる群より選ばれるアミノチアゾール、

(i) 下記式で表されるアミノインドール：

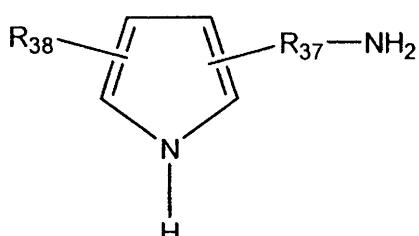
【化17】



(式中、R₃₆は、水素、もしくは炭素原子数1~14のアルキル基またはアルケニル基を
表す）

(j) 下記式で表されるアミノピロール：

【化18】



10

20

30

40

50

(式中、R₃₇は、炭素原子数2～6の二価アルキレン基を表し、そしてR₃₈は、水素、もしくは炭素原子数1～14のアルキル基またはアルケニル基を表す)

(k) ニトロアニリンまたは4-アミノアセトアニリドなどの環置換もしくは未置換アニリン、

- (l) アミノキノリン、
- (m) アミノベンズイミダゾール、
- (n) N,N-ジアルキルフェニレンジアミン、
- (o) ベンジルアミン、および
- (p) ベンジルアルコール。

10

【請求項32】

前記芳香族アミンがN-アリールフェニレンジアミンである請求項31に記載の潤滑油組成物。

【請求項33】

N-アリールフェニレンジアミンが、N-フェニルフェニレンジアミンである請求項32に記載の潤滑油組成物。

【請求項34】

共重合体(i)の化合物(i)(b)が、数平均分子量(M_n)が2300のポリイソブテンである請求項21に記載の潤滑油組成物。

【請求項35】

共重合体(i)の化合物(i)(b)が、数平均分子量(M_n)が112乃至5000のポリイソブテンである請求項21に記載の潤滑油組成物。

20

【請求項36】

数平均分子量(M_n)が500乃至3000である請求項35に記載の潤滑油組成物。

【請求項37】

数平均分子量(M_n)が1000乃至2500である請求項36に記載の潤滑油組成物。

【請求項38】

(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21に記載の潤滑油組成物。

30

【請求項39】

(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38に記載の潤滑油組成物。

【請求項40】

(i)(c)のモノオレフィンが1-オレフィンである請求項21に記載の潤滑油組成物。

【請求項41】

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C₃-C₂₈のモノカルボン酸もしくはそのエステル、またはC₄-C₂₈のジカルボン酸、その無水物もしくはエステル、

40

(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、ただし、該共重合可能な末端基の少なくとも20%はアルキルビニリデン構造を持つ、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、

50

(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) それぞれが、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、またはそれらの混合物と反応することができる、第二級もしくは第三級アミン基と少なくとも2個の官能基とを持つ、少なくとも一種のポリエーテル脂肪族アミン化合物。

【請求項42】

共重合体(i)、(ii)もしくは(iii)を、少なくとも一種のポリエーテル脂肪族化合物と、そして更に(1)少なくとも一種のポリエーテル芳香族化合物、もしくは(2)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芳香族化合物、あるいは(3)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、もしくは(1)、(2)もしくは(3)の混合物と反応させる請求項41に記載の潤滑油添加剤組成物の製造方法。

【請求項43】

共重合体(iii)(b)において、該共重合体(i)、共重合体(ii)もしくは両者を成分(2)もしくは(3)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42に記載の潤滑油添加剤組成物の製造方法。

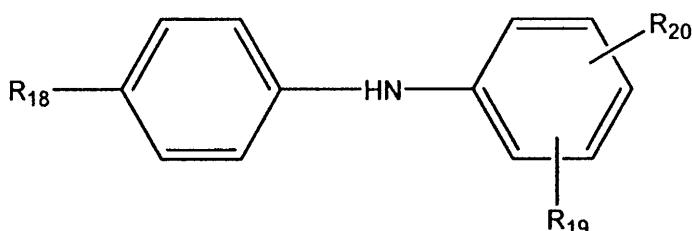
【請求項44】

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。

【請求項45】

前記芳香族化合物が下記式を有する芳香族アミンである請求項11に記載の潤滑油添加剤組成物：

【化19】



(式中、R₁₈は、H、-NHアリール、-NHアルカリール、もしくは炭素原子数4~2

10

20

30

40

50

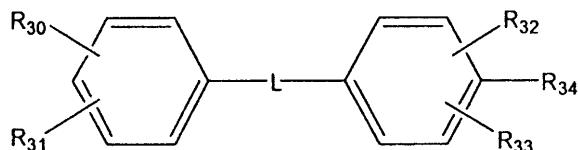
4でアルキル、アルケニル、アルコキシリル、アラルキルまたはアルカリールから選ばれる分枝鎖もしくは直鎖炭化水素基であり、R₁₉は、-NH₂、-(NH(CH₂)_n)_mNH₂、-NHアルキル、-NHアラルキル、-CH₂-アリール-NH₂(ただし、nおよびmは各々1~10の値を有する)であり、そしてR₂₀は、水素、炭素原子数4~24のアルキル、アルケニル、アルコキシリル、アラルキルまたはアルカリールである)。

【請求項46】

前記芳香族化合物が下記式を有する芳香族アミンである請求項11に記載の潤滑油添加剤組成物:

【化20】

10



(式中、Lは、-O-、-N=N-、-NH-または-CH₂NH-から選ばれ、

R₃₀およびR₃₁は独立に、水素、アルキル、アリール、アルカリール、アラルキル、アルコキシ、ヒドロキシアルキル、アミノアルキル、-OH、-NO₂、または-NR₄₁R₄₂(ただし、R₄₁およびR₄₂は独立に水素、アルキル、アリール、アリールアルキルまたはアルカリールである)を表し、

20

R₃₂およびR₃₃は独立に、水素、炭素原子数1~8のアルキル基、アルケニル基またはアルコキシ基、または-OHを表し、

R₃₄は、-NH₂、-NHR₃₅(ただし、R₃₅は炭素原子数1~8のアルキル基またはアルケニル基を表わす)、-CH₂-(CH₂)_n-NH₂または-CH₂-アリール-NH₂であり、そしてnは0~10である、

ただし、R₃₄が-NHR₃₅(ただし、R₃₅は炭素原子数1~8のアルキル基またはアルケニル基である)であるときには、Lは-NH-または-CH₂-NH-であるか、あるいはR₃₀またはR₃₁は-OHまたは-NR₄₁R₄₂(ただし、少なくとも一方のR₄₁またはR₄₂は水素である)であるか、あるいはR₃₂またはR₃₃は-OHである)。

30

【請求項47】

前記芳香族化合物が、4-ベンゾイルアミノ-2,5-ジメトキシアニリン、またはN-(4-アミノフェニル)アセトアミドである請求項11に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項48】

前記芳香族化合物が3-ニトロアニリンである請求項11に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項49】

前記芳香族化合物が、N-フェニル-1,4-フェニレンジアミンである請求項45に記載の潤滑油添加剤組成物。

40

【請求項50】

前記芳香族化合物が、4-(4-ニトロフェニルアゾ)アニリン、または4-フェニルアゾアニリンである請求項46に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項51】

前記芳香族化合物が4-フェノキシアニリンである請求項46に記載の潤滑油添加剤組成物。

【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あり

50

、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示す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。

10

【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、C₃-C₁₀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。

20

【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のC₄-C₆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のC₄-C₆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】

30

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。

40

【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

50

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

10

【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

【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。

20

【課題を解決するための手段】

【0014】

最も広義の態様では、本発明は、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C₃ - C₂₈のモノカルボン酸もしくはそのエステル、またはC₄ - C₂₈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

30

(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の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、

40

(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)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)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

50

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、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、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ポリエーテル脂肪族アミン化合物；
と反応させる。

【 0 0 1 5 】

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：

(i)下記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C₃ - C₂₈のモノカルボン酸もしくはそのエステル、またはC₄ - C₂₈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)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)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)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、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、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ポリエーテル脂肪族アミン化合物；
と反応させる。

【 0 0 1 6 】

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C₃ - C₂₈のモノカルボン酸もしくはそのエステル、またはC₄ - C₂₈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

10

20

30

40

50

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)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)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、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、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ポリエーテル脂肪族アミン化合物；

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供給する。

【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、以下に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のC₃-C₂₈のモノカルボン酸もしくはそのエステルまたはC₄-C₂₈のジカルボン酸、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

20

30

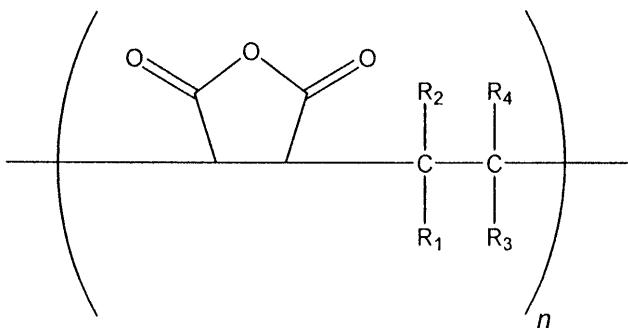
40

50

しいポリP I B S A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】

【化1】



10

【0024】

式中、nは1またはそれ以上であり、R₁、R₂、R₃およびR₄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、R₁とR₂両方ともが水素で、R₃とR₄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R₃とR₄が水素で、R₁とR₂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P I B S A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。

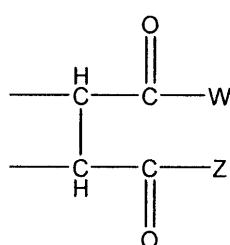
20

【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、あるいは一緒に-O-であ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。

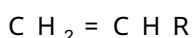
40

【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、同じ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も含まれると当該分野では解釈されている。だが、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、その開示内容も参照として本明細書の記載とする。

10

【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。

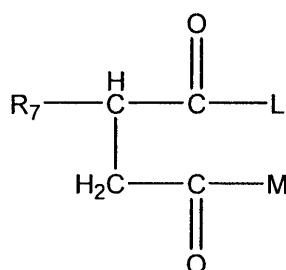
【0034】

「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。

20

【0035】

【化3】



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、あるいは一緒に $-O-$ 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。

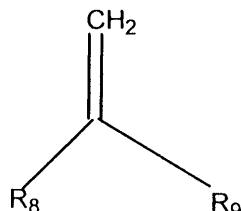
【0037】

「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、R₈はアルキルまたは置換アルキルである。R₈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R₉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できることを意味する。

【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類から誘導することができる。

【0043】

「アミノ」は、-NR₁₀R₁₁（ただし、R₁₀およびR₁₁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C₃～C₂₈のモノカルボン酸もしくはそのエステル、またはC₄～C₂₈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)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)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、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、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ポリエーテル脂肪族アミン化合物；

と反応させる。

10

【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C₃～C₂₈のモノカルボン酸もしくはそのエステル、またはC₄～C₂₈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C₃～C₂₈のモノカルボン酸もしくはそのエステル、またはC₄～C₂₈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。

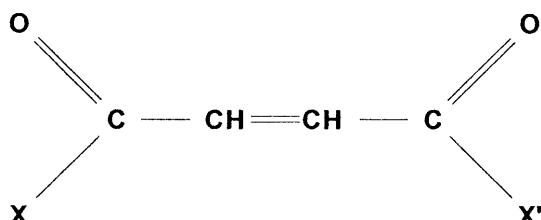
20

【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】



30

【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⁺（ただし、M⁺は一価の金属、アンモ

40

50

ニウムもしくはアミンカチオンを表す)、-NH₂、-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携わることができるものである。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。

【0052】

10

(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C₃～C₂₈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C₃～C₁₀のモノもしくはC₄～C₁₀のジカルボン酸のC₁～C₄₀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。

【0055】

30

(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C₂₀～C₂₄の1-オレフィンとC₂₄～C₂₈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。C₆～C₃₀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用いることができる。

40

【0057】

50

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のオリゴプロペン及びオリゴプロベン混合物があり、そして特にはオリゴイソブテン、例えば独国特許出願第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みしい。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、C₂～C₈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、好みしくは炭素原子8～200個、より好みしくは炭素原子約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、好みしくは約1.1乃至約2.0、より好みしくは約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C₃～C₁₀のモノもしくはジカルボン酸の

10

20

30

40

50

$C_1 - C_{40}$ アルキルアミン及び $C_1 - C_{40}$ 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 - tert - 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。

【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】

(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 $C_{20} - C_{24}$ の1 - オレフィンと $C_{24} - C_{28}$ 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。

$C_{10} - C_{30}$ 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。

【0068】

共重合体(i)の製造

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】

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

10

20

30

40

50

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)のモノオレフィンは、好ましくは炭素原子約12～18個を含む線状アルファオレフィンである。

【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。好ましくは開始剤は、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る。両特許文献には各種の開始剤も記載されている。

【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。

【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のC₃-C₂₈のモノカルボン酸もしくはそのエステル、またはC₄-C₂₈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_n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。

【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】

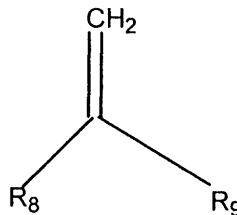
10

20

30

40

【化6】



【0077】

ただし、R₈およびR₉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R₈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R₉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】

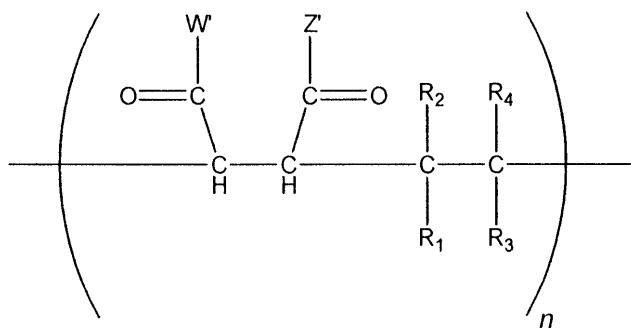
好ましい本発明の共重合体(ii)は、下記一般式を有する。

【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、あるいは一緒に-O-であって無水コハク酸基を形成し、nは1もしくはそれ以上であり、そしてR₁、R₂、R₃およびR₄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、R₁とR₂両方ともが水素で、R₃とR₄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arialキルであるか、あるいはR₃とR₄が水素で、R₁とR₂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arialキルである。

【0082】

40

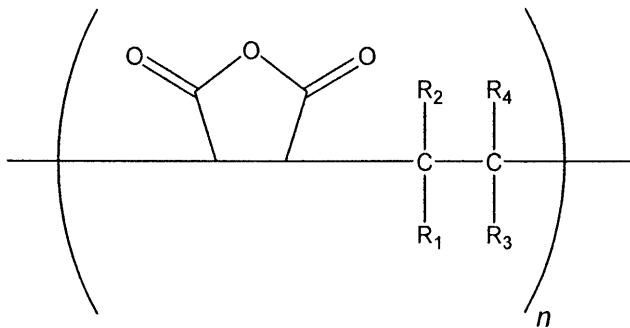
共重合体(ii)は、交互共重合体でも、ブロック共重合体でも、またはランダム共重合体でもよい。

【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】

【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 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】

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であることが好ましい（より好ましくは、炭素原子数が少なくとも約50である）。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。

20

【0087】

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。

30

【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】

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。

40

【0090】

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が都合が良い。

50

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、 $B F_3$ 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。よって、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、揮発性成分を蒸留により除去してもよい。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。だが、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： $R_{12}OOR_{13}$ (ただし、 R_{12} は任意の有機基であり、そして R_{13} 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_{12} と R_{13} 両方が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、アルファ, アルファ' - 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、これら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 2 5 5 1 8 1 3 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、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大いに依存する。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 の間にあってよく、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 の間にあり、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 100 psig 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、もしく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。あるいは、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、生成物の一部を回収容器または別の一連の反応器に連続的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形反応器で、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)もし

50

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のC₃ - C₂₈のモノカルボン酸もしくはそのエステルまたはC₄ - C₂₈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ラジカル条件下で容易に反応しないベータ-ビニリデンも、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C₃ - C₂₈のモノカルボン酸もしくはそのエステルまたはC₄ - C₂₈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号明細書に記載されている。

【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。

【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の炭化水素、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。

【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。

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

10

20

30

40

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 (PIBSA) 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EP0355895号明細書に詳しく記述されている。欧州特許出願公開第EP0602863号及び第EP0587381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群が教示されている。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) ポリエーテル脂肪族化合物

本発明の一態様では、共重合体をポリエーテル脂肪族化合物と反応させる。

【0120】

一般に、ポリエーテル脂肪族化合物は少なくとも2個の官能基を持ち、各々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。

【0121】

好適なポリエーテ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、以下のものを挙げることができる。

【0122】

10

20

30

40

50

(ポリエーテル脂肪族アミン)

少なくとも2個の官能基を持ち、各々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ポリエーテル脂肪族化合物。

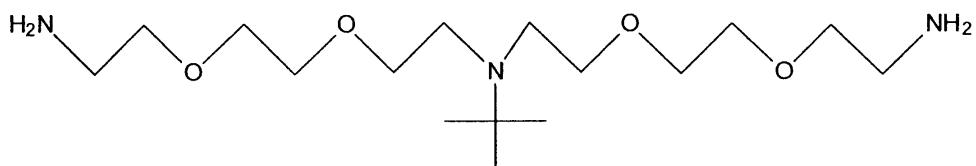
【0123】

ポリエーテル脂肪族化合物の例としては、下記構造を有するポリオキシエチレンアミンが挙げられる。

【0124】

【化9】

10



【0125】

ポリエーテル炭化水素アミンの一般的な製造法は、例えば米国特許第4847417号明細書に見い出すことができ、その開示内容も参考内容として本明細書の記載とする。

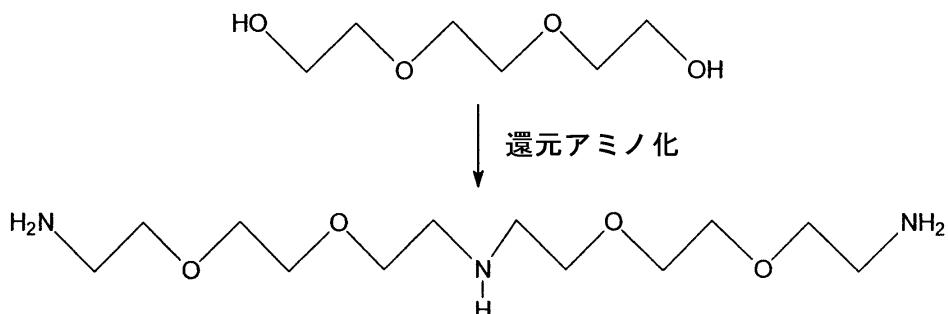
【0126】

20

別の態様では、本発明に用いられるポリエーテル脂肪族アミンは、ヒドロキシル末端を含むポリエーテルの還元アミノ化の副生物であってもよい。例えば、下記図式に示すように、トリエチレンオキシドグリコールなどのポリオキシエチレンオキシドグリコールを還元アミノ化して、末端ヒドロキシル基をアミンに変換すると、窒素のジアルキル化が起こって二量体や三量体、高級オリゴマーとなることができる。

【0127】

【化10】



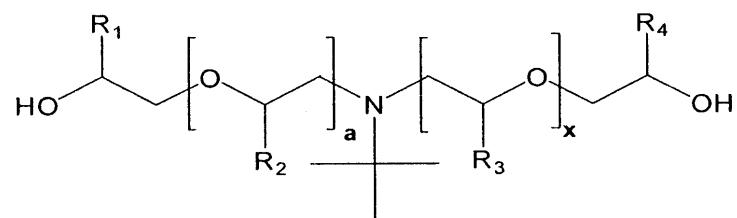
【0128】

だが、一般的には本発明に用いられるポリエーテル脂肪族アミンは、脂肪族アミン化合物、例えば第三級ブチルアミンをアルキレンオキシド化合物と反応させて、*t*-ブチルアミンなど脂肪族アミン化合物の第一級もしくは第二級窒素(群)上に、ポリエーテル基を形成することにより合成することができる。エチレンもしくはプロピレンカーボネートを使用して、脂肪族アミン化合物の第一級もしくは第二級窒素(群)上にポリエーテル基を形成することもできる。ポリエーテル部の末端ヒドロキシル基は、当該分野でよく知られた技術を用いて還元アミノ化またはシアノアルキル化により、アミノ基に変換することができる。

【0129】

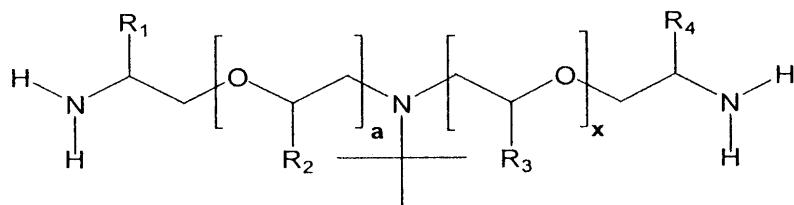
40

【化11】



10

↓ 還元アミノ化



20

【0130】

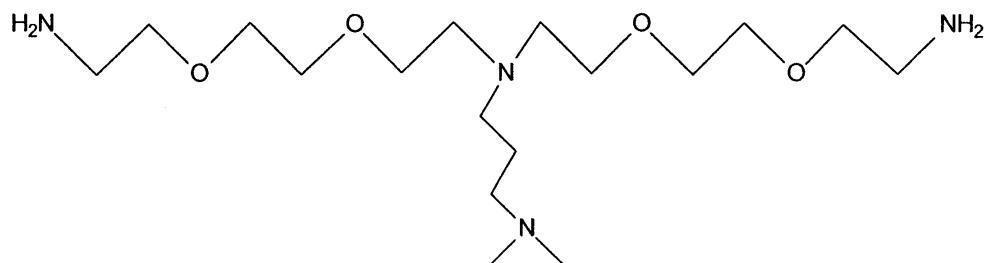
ただし、R₁、R₂、R₃およびR₄は独立に、水素または炭素原子約1～6個を含むアルキル、またはそれらの混合物である。

【0131】

本発明に使用して好適なポリエーテル脂肪族アミンを合成することができる他の脂肪族アミンの例としては、次のものが挙げられる：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。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。例えば、N,N-ジメチルアミノプロピルアミンから誘導されたポリオキシエチレン脂肪族アミンは、下記構造で表される。

【0132】

【化12】



30

【0133】

(ポリエーテル脂肪族アミノヒドロキシル化合物)

本発明の別の態様では、ポリエーテル脂肪族化合物はポリエーテル芳香族アミノヒドロ

40

50

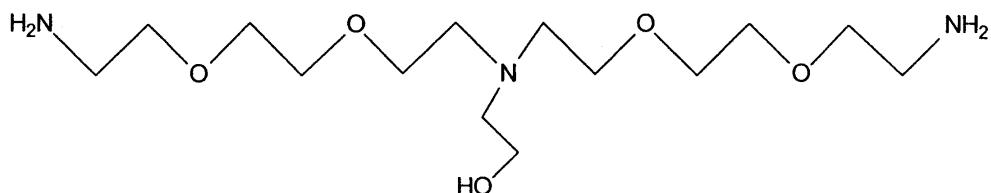
キシリル化合物であってもよい。一般に、本発明に用いられるポリエーテル芳香族アミノヒドロキシリル化合物は、少なくとも1個のヒドロキシリル基と少なくとも1個のアミノ基を含む芳香族化合物、例えばエタノールアミンをアルキレンオキシド化合物と反応させて、ヒドロキシリル基(群)および/またはアミノ基(群)からポリエーテル基を作ることにより合成することができる。エチレンもしくはプロピレンカーボネートを使用して、ヒドロキシリル基(群)および/またはアミノ基(群)からポリエーテル基を作ることもできる。ポリエーテル部の末端ヒドロキシリル基(群)は、当該分野でよく知られた技術を用いて還元アミノ化またはシアノアルキル化により、アミノ基に変換することができる。

【0134】

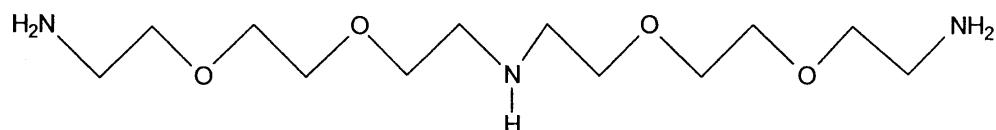
例えば、エタノールアミンから誘導されたポリオキシエチレン脂肪族アミンは下記構造で表される。

【0135】

【化13】



または



【0136】

本発明の一態様では、共重合体を更に、二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。一種の好適なエーテル化合物としては、これに限定されるものではないが、次のものが挙げられる。

【0137】

(ポリエーテル脂肪族アミン)

一般に、本発明に用いられるポリエーテル多脂肪族アミン化合物は、米国特許第4,847,417号明細書の記述に従って合成され、その内容も全て参照内容として本明細書の記載とする。

【0138】

一般に、共重合体をポリエーテル多脂肪族アミン化合物と反応させることができる。任意に共重合体を、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も反応させて、イミド、アミドおよびエステルの混合物を生成させる。

【0139】

(C)追加の反応体

任意に、上記エーテル化合物(すなわち、ポリエーテル脂肪族化合物)に加えて、(1)少なくとも一種の本明細書に規定する別のエーテル化合物、(2)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、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芳香族化合物、(3)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、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脂肪族化合物、もしくはそれら(1)、(2)もしくは(3)の混合物とも、共重合体を反応させることができる。

10

20

30

40

50

【0140】

(エーテル化合物)

本発明の一態様では、任意に共重合体を更に、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エーテル化合物と反応させてもよい。

【0141】

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、以下のものを挙げることができる。

【0142】

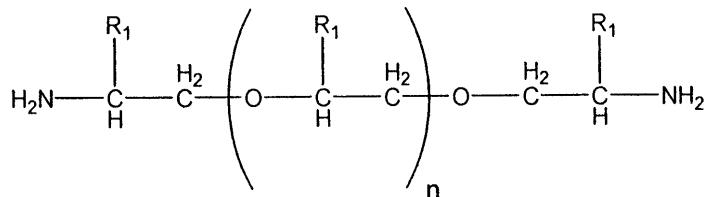
ポリエーテルポリアミン

10

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。

【0143】

【化14】



20

【0144】

ただし、 R_1 は独立に、水素または炭素数1～4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10～50個、そして更に好ましくは約15～約25個含む。

【0145】

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_2 ～ C_6 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る。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。

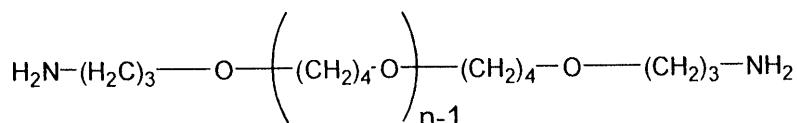
30

【0146】

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。

【0147】

【化15】



40

【0148】

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。

【0149】

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。

【0150】

50

ポリエーテルアミノアルコール

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、あるいはアルコール末端群を持つ分子では内部にアミンを持つ。

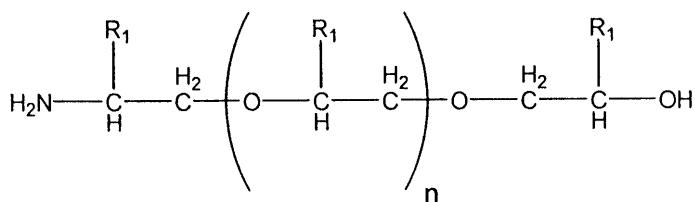
【0151】

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。

【0152】

【化16】

10



【0153】

ただし、 R_1 は独立に、水素または炭素数1～4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。

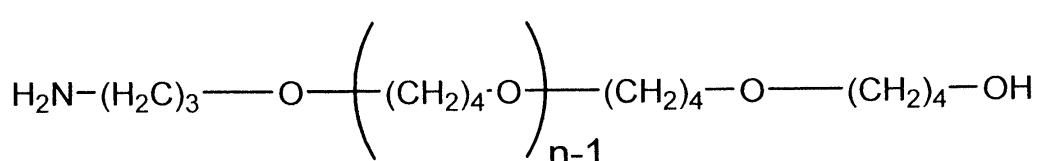
20

【0154】

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。

【0155】

【化17】



30

【0156】

ただし、 n は重合度である。

【0157】

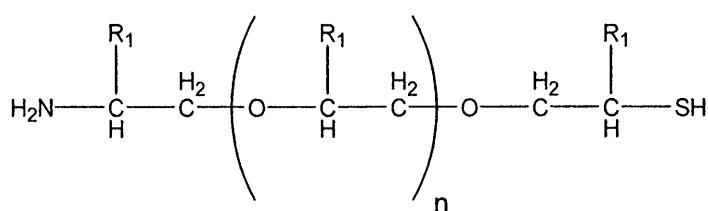
ポリエーテルアミノチオール

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。

40

【0158】

【化18】



50

【0159】

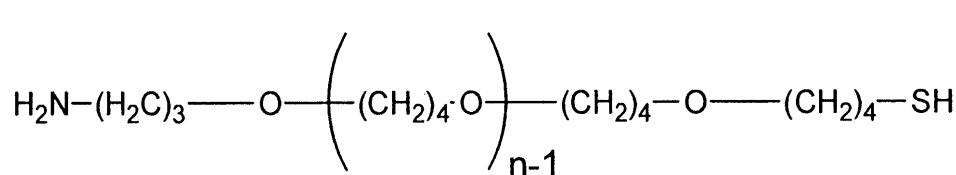
ただし、R₁は独立に、水素または炭素数1～4の炭化水素基であり、そしてnは重合度である。

【0160】

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。

【0161】

【化19】



【0162】

ただし、nは重合度である。

【0163】

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。

【0164】

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。

【0165】

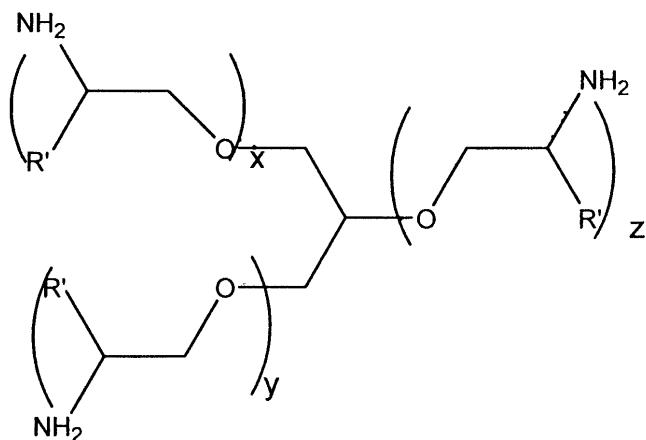
エーテルトリアミン

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。

【0166】

【化20】

(i)



50

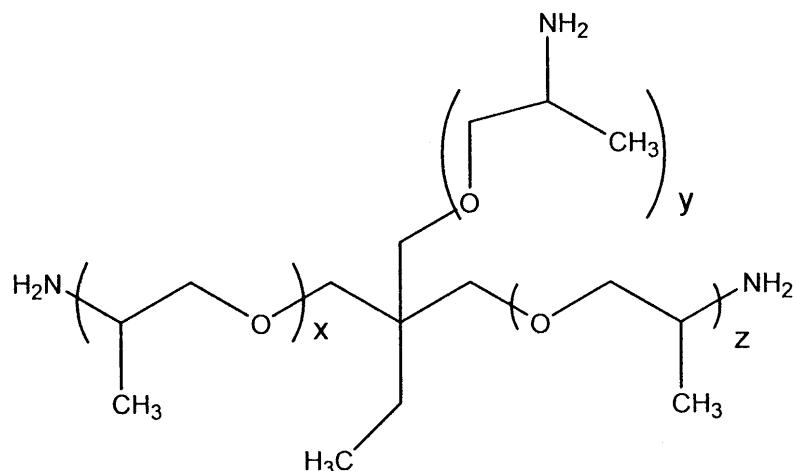
【0167】

ただし、R'はC₁ - C₆であり、x + y + z = 1 - 85である。

【0168】

【化21】

(ii)



10

【0169】

ただし、x + y + z = およそ5 - 6である。

【0170】

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。

【0171】

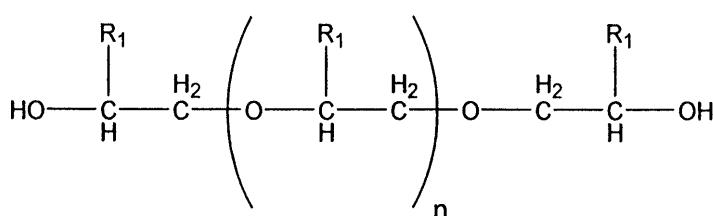
ポリエーテルポリオール

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てもよい。ポリエーテルポリオールは下記構造を有する。

30

【0172】

【化22】



40

【0173】

ただし、R₁は独立に、水素または炭素数1 ~ 4の炭化水素基であり、そしてnは重合度である。

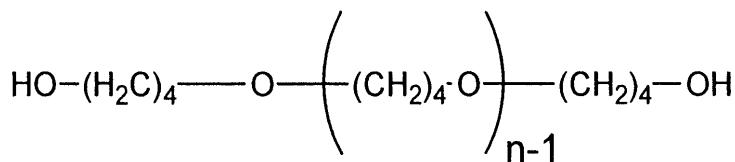
【0174】

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。

【0175】

50

【化23】



【0176】

ただし、nは重合度である。

10

【0177】

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。

【0178】

本発明に用いられるポリエーテルポリオールの分子量は、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。

【0179】

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

【0180】

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。

【0181】

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

【0182】

(芳香族化合物)

任意に、上記エーテル化合物(すなわち、ポリエーテル芳香族化合物)に加えて、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芳香族化合物とも、共重合体を反応させてよい。

【0183】

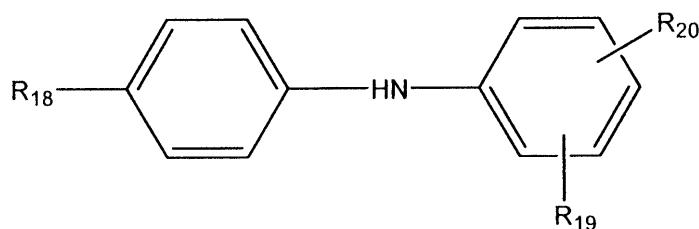
芳香族化合物は、下記からなる芳香族化合物の群から選ばれる。

40

(a) 下記式で表されるN-アリールフェニレンジアミン

【0184】

【化24】



10

【0185】

式中、R₁₈は、H、-NHアリール、-NHアルカリール、もしくは炭素原子数約4～約24でアルキル、アルケニル、アルコキシル、アラルキルまたはアルカリールから選ばれる分枝鎖もしくは直鎖炭化水素基であり、R₁₉は、-NH₂、-(NH(CH₂)_n)_mNH₂、-NHアルキル、-NHアラルキル、-CH₂-アリール-NH₂（ただし、nおよびmは各々約1～約10の値を有する）であり、そしてR₂₀は、水素、炭素原子数約4～約24のアルキル、アルケニル、アルコキシル、アラルキルまたはアルカリールである。

【0186】

特に好ましいN-アリールフェニレンジアミンは、N-フェニルフェニレンジアミン（NPPDA）、例えばN-フェニル-1,4-フェニレンジアミン、N-フェニル-1,3-フェニレンジアミン、およびN-フェニル-1,2-フェニレンジアミン、並びにN-ナフチル-1,4-フェニレンジアミンである。NPPDAの他の誘導体、例えばN-プロピル-N'-フェニルフェニレンジアミンも含まれる。

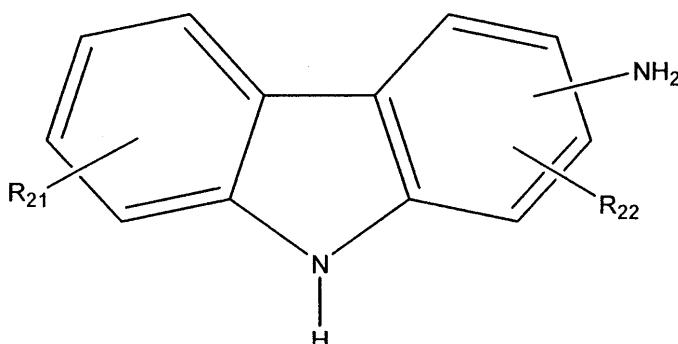
20

【0187】

(b) 下記式で表されるアミノカルバゾール

【0188】

【化25】



30

【0189】

式中、R₂₁およびR₂₂は各々独立に、水素、もしくは炭素原子数約1～約14のアルキル基またはアルケニル基を表す。

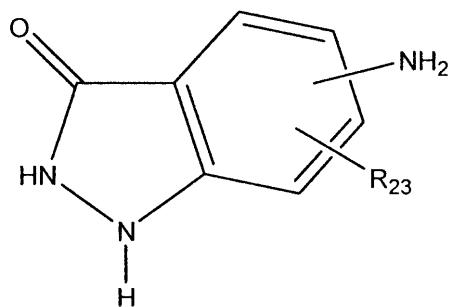
40

【0190】

(c) 下記式で表されるアミノ-インダゾリノン

【0191】

【化26】



10

【0192】

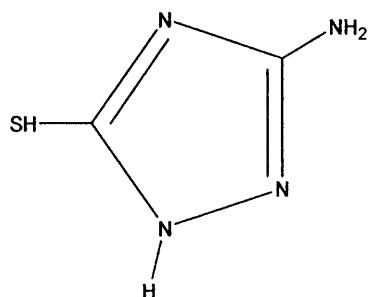
式中、R₂₃は、水素、または炭素原子数約1～約14のアルキル基である。

【0193】

(d) 下記式で表されるアミノメルカプトトリアゾール

【0194】

【化27】



20

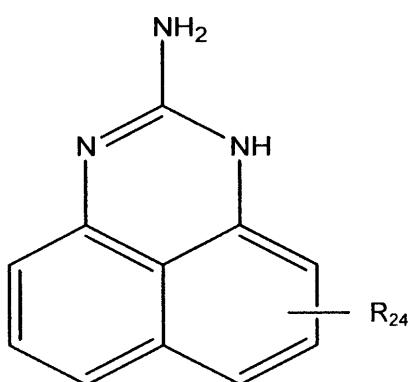
【0195】

(e) 下記式で表されるアミノペリミジン

【0196】

30

【化28】



40

【0197】

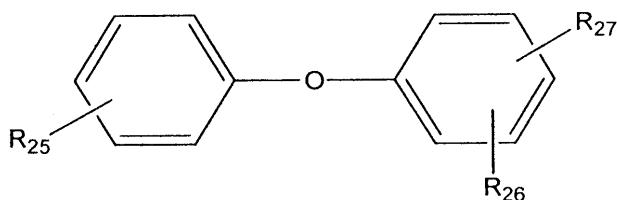
式中、R₂₄は、水素、または炭素原子数約1～約14のアルキル基を表す。

【0198】

(f) 下記式で表されるアリールオキシフェニレンアミン

【0199】

【化29】



【0200】

式中、R₂₅は、H、-NHアリール、-NHアルカリール、もしくは炭素原子数約4～約24でアルキル、アルケニル、アルコキシリル、アラルキルまたはアルカリールであってよい分枝鎖もしくは直鎖基であり、R₂₆は、-NH₂、-(NH(CH₂)_n)_mNH₂、-NHアルキル、または-NHアラルキル（ただし、nおよびmは各々約1～約10の値を有する）であり、そしてR₂₇は、水素、炭素原子数約4～約24のアルキル、アルケニル、アルコキシリル、アラルキルまたはアルカリールである。

【0201】

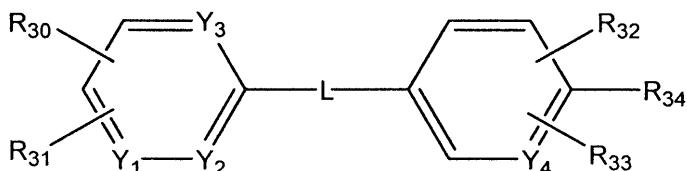
特に好ましいアリールオキシフェニレンアミンは、4-フェノキシアニリンである。

【0202】

(g) 下記式で表される、L基で結合した2個の芳香族基からなる芳香族アミン

【0203】

【化30】



【0204】

式中、Lは、-O-、-N=N-、-NH-、-CH₂NH-、-C(O)NR₂₈-、-C(O)O-、-SO₂-、-SO₂NR₂₉-、または-SO₂NH-（ただし、R₂₈およびR₂₉は独立に水素、炭素原子数約1～約8のアルキル基、アルケニル基またはアルコキシリル基を表す）から選ばれ、

各Y₁、Y₂、Y₃およびY₄は独立に、NまたはCHであり、ただし、Y₁とY₂両方ともがNではない。

R₃₀およびR₃₁は独立に、水素、アルキル、アリール、アルカリール、アラルキル、アルコキシリル、ヒドロキシリアルキル、アミノアルキル、-OH、-NO₂、-SO₃H、-SO₃Na、-CO₂Hもしくはその塩、-NR₄₁R₄₂（ただし、R₄₁およびR₄₂は独立に水素、アルキル、アリール、アリールアルキルまたはアルカリールである）を表し、

R₃₂およびR₃₃は独立に、水素、炭素原子数約1～約8のアルキル基、アルケニル基またはアルコキシリル基、-OH、-SO₃H、または-SO₃Naを表し、

R₃₄は、-NH₂、-NHR₃₅（ただし、R₃₅は炭素原子数約1～約8のアルキル基またはアルケニル基を表す）、-CH₂-(CH₂)_n-NH₂または-CH₂-アリール-NH₂であり、そしてnは0～約10である。

【0205】

(h) アミノチアゾール、アミノベンゾチアゾール、アミノベンゾチアジアゾールおよびアミノアルキルチアゾールからなる群より選ばれるアミノチアゾール

(i) 下記式で表されるアミノインドール

【0206】

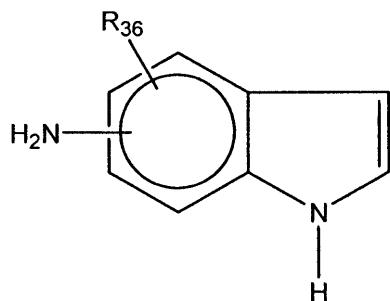
10

20

40

50

【化31】



10

【0207】

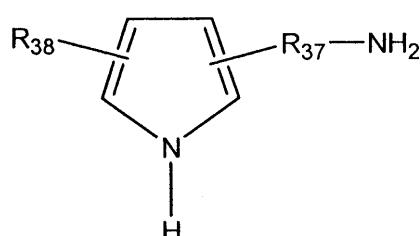
式中、R₃₆は、水素、もしくは炭素原子数約1～約14のアルキル基またはアルケニル基を表す。

【0208】

(j) 下記式で表されるアミノピロール

【0209】

【化32】



20

【0210】

式中、R₃₇は、炭素原子数約2～約6の二価アルキレン基を表し、そしてR₃₈は、水素、もしくは炭素原子数約1～約14のアルキル基またはアルケニル基を表す。

30

【0211】

(k) ニトロアニリンまたは4-アミノアセトアニリドなどの環置換もしくは未置換アニリン

(l) アミノキノリン

(m) アミノベンズイミダゾール

(n) N,N-ジアルキルフェニレンジアミン

(o) ベンジルアミン、および

(p) ベンジルアルコール

【0212】

上記(g)～(o)に記載した化合物は実質的に、例えば米国特許出願公開第U.S.20060025316号明細書に記載されていて、その開示内容も参照内容として本明細書の記載とする。

40

【0213】

上記のアミン化合物は、単独でも相互の組合せでも使用することができる。他の芳香族アミンとしては、アミノジフェニルアミンのようなアミン類を挙げることができる。これら追加のアミン類は様々な理由で含まれる。

【0214】

ある態様では、好ましい芳香族アミン化合物は、N-アリールフェニレンジアミンまたはフェノキシアニリンのいずれかである。より好ましくは、芳香族アミン化合物はN-アリールフェニレンジアミンである。特に好ましいN-アリールフェニレンジアミンは、例

50

えばN - フェニル - 1 , 4 - フェニレンジアミン、N - フェニル - 1 , 3 - フェニレンジアミン、およびN - フェニル - 1 , 2 - フェニレンジアミンなどのN - フェニルフェニレンジアミンである。

【0215】

ある態様では、好ましい芳香族アミン化合物は、N - アリールフェニレンジアミンまたはフェノキシアニリンのいずれかである。より好ましくは、芳香族アミン化合物はN - アリールフェニレンジアミンである。特に好ましいN - アリールフェニレンジアミンは、例えばN - フェニル - 1 , 4 - フェニレンジアミン、N - フェニル - 1 , 3 - フェニレンジアミン、およびN - フェニル - 1 , 2 - フェニレンジアミンなどのN - フェニルフェニレンジアミンである。

10

【0216】

ある態様では、好ましい芳香族化合物は、4 - (4 - ニトロフェニルアゾ) アニリン、4 - フェニルアゾアニリン、N - (4 - アミノフェニル) アセトアミド、4 - ベンゾイルアミン - 2 , 5 - ジメトキシアニリン、4 - フェノキシルアニリン、または3 - ニトロアニリンである。

【0217】

(脂肪族化合物)

任意に、上記エーテル化合物（すなわち、ポリエーテル芳香族化合物）に加えて、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も、共重合体を反応させてもよい。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。

20

【0218】

アミノ脂肪族化合物

上記エーテル化合物（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、アミノ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てもよい。

【0219】

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。

30

【0220】

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よい。

【0221】

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。

【0222】

$$\text{ポリアミン1モル当りの窒素原子数} = \% \text{N} \times M_{p_a} / (14 \times 100)$$

40

50

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

Mpa = ポリアミンまたはポリアミン混合物の数平均分子量

【0223】

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、アルキレン単位当たり炭素原子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。

【0224】

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

10

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。

【0225】

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。

【0226】

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てよい。

20

【0227】

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。

【0228】

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よい。

30

【0229】

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よい（例えば、ベータメルカプトエタノール）。

【0230】

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。

【0231】

40

[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（例えば、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。ポリエーテル脂肪族化合物を、任意に窒素でバージしながら反応器に充填する。任意に、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芳香族化合物；少なくとも一種

50

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脂肪族化合物；もしくは両者も反応器に充填する。この混合物を窒素パージ下で約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。

【0232】

また、反応体全部（反応体共重合体(i)、(ii)または(iii)、およびポリエーテル脂肪族化合物、および任意に芳香族化合物、および任意に脂肪族化合物）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。反応体を反応器に充填するときに、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。

10

【0233】

脂肪族化合物、芳香族化合物または両者を本発明に用いる場合であって、化合物（群）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。例えば、多官能性の脂肪族化合物、芳香族化合物または両者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、多官能性の脂肪族化合物、芳香族化合物または両者を反応器に充填するときに、一般に多官能性化合物（群）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の脂肪族化合物、芳香族化合物または両者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生成の確率が低くなり、よって油溶性となる確率が高まる。

20

【0234】

本発明の一態様では、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、エーテル化合物）の添加前に、成分(C)（すなわち、芳香族アミン）を存在させて接触させてもよい。

30

【0235】

[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。

【0236】

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2.5cSt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。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。

40

【0237】

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、ポリアルルファオレフィンもしくはPAO油、またはフィッシャー・トロプ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C₆-C₁₂の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

50

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。

【0238】

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。

10

【0239】

[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スス分散性、スラッジ分散性または両方を改善する。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またはスラッジ分散性または両方を改善する方法にも関する。

【0240】

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5000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。

20

【0241】

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。

30

【実施例】

【0242】

[実施例1] 三元共重合体の製造

40

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、温度調節器および上部冷却器と受け器を備えた4L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250s cm^3 /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30s cm^3 /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て、反応器の温度が180

50

に達した時点で 20 mmHg にした。温度を 190 、圧力を 20 mmHg で 1 時間保持し、その間に凝縮液 15 グラムを捕集した。生成物を冷却して、共重合体(i)を 269 3 グラムの収量で得た。生成物の鹹化価は 48.3 mg KOH / g であった。

【0243】

[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 (商品名) 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。次に、生成物をろ過して正味の生成物とした。

【0244】

[実施例 3] アルファオレフィン / 無水マレイン酸共重合体の製造

エクソン(Exxon) 150 溶媒 (C_{10} 芳香族溶媒) 100 質量部、および C_{14-24} アルファオレフィン混合物 (平均分子量 - 215.3 ダルトン) 81.94 質量部を、攪拌している反応器に充填した。混合物を 150 に加熱し、そしてその温度で約 30 分間維持して混合物を脱水した。混合物を 65 まで冷却し、そして無水マレイン酸 36.5 質量部を反応混合物に充填した。反応器の上部空間を窒素でバージした。反応混合物を 150 に加熱した。ジ-tert-ブチルペルオキシド 0.13 質量部を反応混合物に加えた。反応器温度を (発熱により) 約 180 まで上昇させた。一旦 (発熱が消え去って) 温度が下がり始めたら、反応混合物を 150 まで冷却した。ペルオキシドの添加工程をもう 5 回繰り返した。6 回目のペルオキシド添加後に反応器を 170 に加熱し、そしてその温度で 1 時間維持した。次に、芳香族溶媒を減圧下で生成物からストリップし、そのうち 100 N ニュートラル油およそ 276 質量部を生成物に加えた。

【0245】

[実施例 4] 熱的PIBSA の製造

米国特許第 5872083 号 ('083 号特許) 明細書で使用された M_n 2200 のポリブテンの代りに、 M_n 2300 のもの (グリッソパル 2300 (商品名)、BASF 社製) を使用したこと以外は、'083 号特許明細書における製造 2 の方法を用いた。

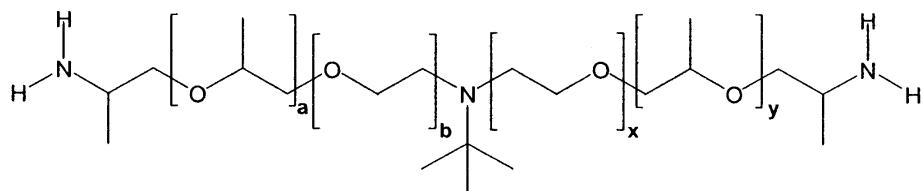
【0246】

[実施例 5] t-ブチルアミンのポリオキシアルキレンアミン誘導体の合成

t-ブチルアミンから誘導した、エチレンオキシド単位とプロピレンオキシド単位両方を含むポリオキシアルキレンアミンは、下記構造を有する。

【0247】

【化 33】



【0248】

そのような化合物は、エチレンオキシド 5 モルおよびプロピレンオキシド 5 モルを t-ブチルアミンと反応させて、ポリエーテルジオールを生成させることにより製造する。次いで、ポリエーテルジオールをアンモニアと水素で還元アミノ化して、末端アミン基を持ち、第一級脂肪族アミン含量が 3.077 ミリ当量 N / g のポリエーテルにする。

【0249】

[実施例 6] t-ブチルアミンのポリオキシアルキレンアミン誘導体の合成

10

20

30

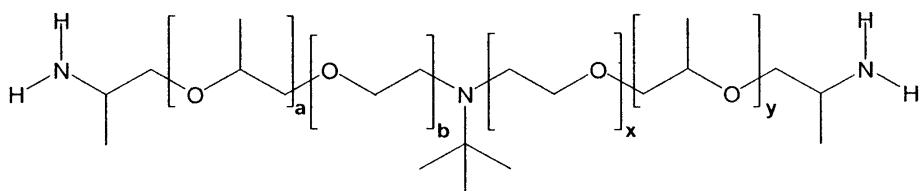
40

50

t - プチルアミンから誘導した、エチレンオキシド単位とプロピレンオキシド単位両方を含むポリオキシアルキレンアミンは、下記構造を有する。

【0250】

【化34】



10

【0251】

そのような化合物は、エチレンオキシド1.5モルおよびプロピレンオキシド5モルをt - プチルアミンと反応させて、ポリエーテルジオールを生成させることにより製造する。次いで、ポリエーテルジオールをアンモニアと水素で還元アミノ化して、末端アミン基を持ち、第一級脂肪族アミン含量が1.674ミリ当量N/gのポリエーテルにする。

【0252】

【実施例A】

実施例2で製造した95グラムのポリPIBSA1000を、攪拌している500mLガラス製反応器に充填した。次いで、反応器の上部空間に180mL/分の連続窒素パージを開始した。反応器を160℃に加熱した。反応器温度が160℃に達した時点で、ジメチルアミノ-1,3-プロピルアミン2.82グラム、実施例5で製造した、tert - プチルアミン核を持つ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アミン17.96グラム、および希釈油38.59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<20mmHg(絶対圧)に下げて、反応中に生じた如何なる水分も取り除いた。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、その反応温度を更に16.5時間維持した。反応器圧力を再度<20mmHg(絶対圧)に下げて30分間維持して、反応中に生じた如何なる水分も取り除いた。

20

【0253】

【実施例B】

実施例4で製造したPIBSA2300(鹼化価=35.5mgKOH/g)219.42グラム(無水物0.0694モル)、および実施例3で製造したアルファオレフィン/無水マレイン酸共重合体(鹼化価=94.0mgKOH/g、アルファオレフィンの平均分子量~168g/mol)82.87グラムを、攪拌している500mLガラス製反応器に充填した。次いで、反応器の上部空間に150mL/分の連続窒素パージを開始した。反応器をおよそ160℃に加熱した。反応器温度が160℃近くになった時点で、実施例6で製造した、tert - プチルアミン核を持つ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アミン82.93グラムを反応器に添加した。反応混合物を160℃で約1.5時間保持した。次に、反応器圧力を<20mmHg(絶対圧)に下げて、反応中に生じた如何なる水分も取り除いた。減圧状態を約30分間維持した。生成物の窒素含量は0.77質量%であった。

30

40

【0254】

第1表の実施例A-Iは、本発明の製造方法の実施例である。実施例C-Iは、実施例Aに挙げた試薬の代わりに種々の試薬に用いたこと以外は、実施例Aの条件を使用して起こした(第1表参照)。

【0255】

【表1】

第1表

実施例	共重合体	共重合体	実施例4 P I B S A (g)	ポリ エーテル (g)	ポリ エーテル (g)	芳香族 化合物 (g)	芳香族 化合物 (g)	脂肪族 化合物 (g)	脂肪族 化合物 (g)	希釈油 (g)
A	実施例2	95	0	実施例5	17.96	無	0	D M A P A	2.82	38.59
B	実施例3	82.9	219	実施例6	82.9	無	0	無	0	0
C	実施例2	80	0	実施例6	20.95	無	0	D M A P A	3.57	41.86
D	実施例1	100	0	実施例6	17.68	無	0	D D A	2.73	15.61
E	実施例1	100	0	実施例6	17.68	無	0	D M A P A	1.51	14.39
F	実施例1	100	0	実施例6	17.68	N P P D A	2.71	無	0	15.6
G	実施例2	140	0	実施例6	31.5	N P P D A	9.67	無	0	44.32
H	実施例2	140	0	実施例5	8.53/	N P P D A	9.67	無	0	46.55
				+D2000	25.2					
I	実施例2	140	0	実施例6	31.5	N P P D A	9.67	無	0	44.32

D2000=2000g/τ₀ ポリオキシプロピレンジアミン
N P P D A=N-フェニル-1,4-フェニレンジアミン
D M A P A=3-ジメチルアミノ-1-プロピルアミン
D D A=ドデシルアミン

【0256】

実施例A、B、C、D、F及びGは、本発明の潤滑油添加剤組成物の例示であるが、そ

50

30

46

10

20

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) XC 72 R 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 XC 72 R 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。次いで、カーボンブラックを含む試験油を一晩静置した。次に、高速ディッシュ・ホ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 度 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って測定した。下記式に従ってパーセント粘度増加を算出した。

【0257】

$$\% \text{ 粘度増加} = [(v_i s_{cb0} - v_i s_{f0}) / (v_i s_{f0})] \times 100$$

$v_i s_{cb0}$: カーボンブラック油の粘度

$v_i s_{f0}$: 新油の粘度

【0258】

スス増粘台上試験を使用して、配合油中の実施例 A、B、C、D、F 及び G 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。本発明の配合油を、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) 150 N 油 69.24 質量%と、エクソン 600 N 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)、ヴァ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、D、F 及び G の添加剤組成物およそ 7.6 質量%を配合比較油に調製した。

【0259】

第 2 表に、スス増粘台上試験の結果をまとめて示す。

【0260】

第 2 表：スス増粘台上試験結果

実施例	% 粘度増加
A	204
B	204.4
C	203.7
D	89.2
F	46.5
G	37.5
分散剤無し	283.9

【0261】

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。

【0262】

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すべきで

10

20

30

40

50

ある。

フロントページの続き

(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 特表平09-502475 (JP, A)
特開平11-302322 (JP, A)
特開2005-256001 (JP, A)
特開2006-161042 (JP, A)
特表平08-506599 (JP, A)
特開2005-226074 (JP, A)
特開平09-176673 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C10M101/00 - 177/00
C10N10/00 - 80/00