

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-203170

(P2017-203170A)

(43) 公開日 平成29年11月16日(2017.11.16)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|---------------------------------|----------------|-------------|
| C 1 O M 159/12 (2006.01) | C 1 O M 159/12 | 4 H 1 0 4 |
| C 1 O M 145/10 (2006.01) | C 1 O M 145/10 | 4 J 1 0 0 |
| C 1 O M 149/02 (2006.01) | C 1 O M 149/02 | |
| C 1 O M 145/16 (2006.01) | C 1 O M 145/16 | |
| C O 8 F 8/32 (2006.01) | C O 8 F 8/32 | |

審査請求 有 請求項の数 2 O L 外国語出願 (全 37 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|--------------|----------------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2017-154940 (P2017-154940) | (71) 出願人 | 598037547 シェブロン・オロナイト・カンパニー・エルエルシー |
| (22) 出願日 | 平成29年8月10日 (2017.8.10) | | アメリカ合衆国、カリフォルニア州 94583、サン・ラモン、ボリンジャー・キャニオン・ロード 6001 |
| (62) 分割の表示 | 特願2014-550352 (P2014-550352) の分割 | (74) 代理人 | 110000855 特許業務法人浅村特許事務所 |
| 原出願日 | 平成24年12月19日 (2012.12.19) | (72) 発明者 | リュウエ、ウィリアム、アール、ジュニア |
| (31) 優先権主張番号 | 61/581,367 | | アメリカ合衆国、カリフォルニア、サンラモン、ボリンジャー キャニオン ロード 6001 |
| (32) 優先日 | 平成23年12月29日 (2011.12.29) | | |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】モノアミン末端ポリエーテルにより官能化されたオレフィンコポリマー及び潤滑油組成物

(57) 【要約】

【課題】モノアミン末端ポリエーテルにより官能化されたオレフィンコポリマー及び潤滑油組成物を提供する。

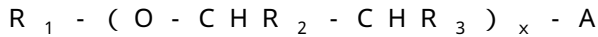
【解決手段】a) 10wt%以上80wt%未満のエチレン及び20wt%超90wt%以下の少なくとも1種のC₃~C₂₈アルファオレフィンを含み、5,000~120,000の数平均分子量を有し、0.5~5wt%のエチレン性不飽和アシル化剤によりグラフト化された、油溶性エチレン-アルファオレフィンコポリマーの、b) 式R₁-(O-CHR₂-CHR₃)_x-A [式中、R₁は1~35の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり、R₂及びR₃はそれぞれ独立に水素、メチル、又はエチルであり、R₂及びR₃はそれぞれの-O-CHR₂-CHR₃-単位において独立に選択され、Aはアミノ、-CH₂アミノ又は約1~10の炭素原子を有するN-アルキルアミノであり、xは2~45の整数である。]のヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)モノアミンとの、潤滑油中で粘度指数向上剤として有用な反応生成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 10 wt % 以上 80 wt % 未満のエチレン及び 20 wt % 超 90 wt % 以下の少なくとも 1 種の $C_3 \sim C_{28}$ アルファオレフィンを含み、約 5,000 ~ 120,000 の数平均分子量を有し、0.5 ~ 5 wt % の、少なくとも 1 つのカルボン酸基又は無水物基を有するエチレン性不飽和アシル化剤によりグラフト化された、油溶性エチレン - アルファオレフィンコポリマーの、

b) 式



[式中、

R_1 は約 1 ~ 約 35 の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり、

R_2 及び R_3 はそれぞれ独立に水素、メチル、又はエチルであり、 R_2 及び R_3 はそれぞれの $-O - CHR_2 - CHR_3 -$ 単位において独立に選択され、

A はアミノ、 $-CH_2$ アミノ又は約 1 ~ 10 の炭素原子を有する N - アルキルアミノであり、

x は約 2 ~ 約 45 の整数である。]

のヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)モノアミンとの生成物

を含む、潤滑油添加剤として有用な油溶性反応生成物。

【請求項 2】

油溶性オレフィンコポリマーが、35 wt % 以上 60 wt % 未満のエチレン及び 40 wt % 超 65 wt % 以下の少なくとも 1 種の $C_3 \sim C_{28}$ アルファオレフィンを含む、請求項 1 の油溶性反応生成物。

【請求項 3】

油溶性エチレン - アルファオレフィンコポリマーが、45 wt % 以上 55 wt % 未満のエチレン及び 45 wt % 超 55 wt % 以下の少なくとも 1 種の $C_3 \sim C_{12}$ アルファオレフィンを含む、請求項 2 の油溶性反応生成物。

【請求項 4】

少なくとも 1 種の $C_3 \sim C_{28}$ アルファオレフィンが、 $C_3 \sim C_8$ アルファオレフィンを含む群より選択される、請求項 3 の油溶性反応生成物。

【請求項 5】

油溶性エチレン - アルファオレフィンコポリマーが、10 wt % 以上 20 wt % 未満のエチレン及び 80 wt % 超 90 wt % 以下のプロピレンを含む、請求項 1 の油溶性反応生成物。

【請求項 6】

油溶性エチレン - アルファオレフィンコポリマーが、非共役ジエン又はトリエンを更に含む、請求項 1 の油溶性反応生成物。

【請求項 7】

油溶性エチレン - アルファオレフィンコポリマーが、0.6 ~ 3 wt % の少なくとも 1 つのカルボン酸基又は無水物基を有するエチレン性不飽和アシル化剤によりグラフト化される、請求項 1 の油溶性反応生成物。

【請求項 8】

エチレン性不飽和アシル化剤が、アクリル酸、メタクリル酸、ケイヒ酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸及びイタコン酸反応剤又はそれらの混合物からなる群より選択される、請求項 1 の油溶性反応生成物。

【請求項 9】

エチレン性不飽和アシル化剤が無水マレイン酸である、請求項 8 の油溶性反応生成物。

【請求項 10】

A が $-CH_2$ アミノである、請求項 1 の油溶性反応生成物。

【請求項 11】

ヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)モノアミン R_1 が、アルキル、アリール

10

20

30

40

50

、アルキルアリアル、アリアルアルキル、及びアリアルアルキルアリアルからなる群より選択される、請求項 1 の油溶性反応生成物。

【請求項 1 2】

R_1 が 1 ~ 10 炭素原子のアルキルである、請求項 1 1 の油溶性反応生成物。

【請求項 1 3】

R_1 がメチル、エチル、プロピル及びブチルからなる群より選択される、請求項 1 2 の油溶性反応生成物。

【請求項 1 4】

R_1 がフェニル、ナフチル、アルキルナフチル、及び、アルキル、アリアル、アルキルアリアル、アリアルアルキルから選択される 1 ~ 3 の置換基を有する置換フェニルからなる群より選択される、請求項 1 1 の油溶性反応生成物。

10

【請求項 1 5】

R_1 がフェニル、アルキルフェニル、ナフチル、アルキルナフチルからなる群より選択される、請求項 1 1 の油溶性反応生成物。

【請求項 1 6】

より少量の請求項 1 から 1 5 までのいずれか一項及び主要量の潤滑粘度の油を含む、潤滑油組成物。

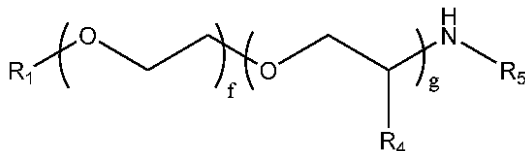
【請求項 1 7】

潤滑粘度の油、並びに

5,000 ~ 120,000 の数平均分子量を有する、無水マレイン酸によりアシル化されたエチレン - アルファオレフィンコポリマーと、式

20

【化 1】



[式中、

R_1 は約 1 ~ 約 35 の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり、

30

R_4 はそれぞれの繰り返し単位 g に対して独立に、水素又はメチルであり、

R_5 は水素又は 1 ~ 10 炭素原子のアルキルであり、

f 及び g は $f + g$ が 2 ~ 45 となるような整数であり、 R_4 はポリオキシアルキレン部位中にエチレンオキシドを複数有するよう選択される。]

で表されるヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)モノアミンとの反応生成物の活性物質であって、潤滑油組成物の全組成物に基づいて約 0.1 ~ 約 2.0 wt% の量である活性物質、

を含む組成物によってディーゼルエンジンを潤滑することにより、前記ディーゼルエンジンの摩耗を改善する方法。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本開示は、合成油及び石油系の油、特に潤滑油における添加剤としての官能化されたオレフィンコポリマーに関する。

【背景技術】

【0002】

炭化水素ポリマー、特にエチレン - アルファオレフィンコポリマーは、油組成物、特に潤滑油組成物に対する粘度指数 (VI) 向上添加剤として幅広く使用されている。これらのエチレン - アルファオレフィンコポリマーの VI 向上剤を更に反応させて、多機能性 VI 向上剤を形成する方向に向けられた非常に多くの先行技術が存在する。この分散剤 VI

50

向上剤添加剤は、油のVI特性を向上するためだけでなく、分散性を付与し、運転中又はエンジン内での潤滑油の使用中に生成し得るススやスラッジを懸濁させるようにするためにも使用される。様々な特許が、エチレン-アルファオレフィンコポリマーの無水マレイン酸によるグラフト化及びそれに続くアミンとの反応を教示する。多数のこれらの先行する開示が、分散性を向上させるためにポリマー分子に添加されるアミン部位の数が増加するとより大きな問題になる、架橋の問題をそれによって低減するために、2つの第一級アミン基を有するポリアミンの使用を低減又は回避することを教示する。一般的に、これらの特許は第一級から第三級のアミンを使用した。

【0003】

Stamboughらに対する、1979年7月10日発行の米国特許第4,160,739号は、骨格ポリマーが、実質的に直鎖状のエチレン-プロピレンコポリマーなどの高分子炭化水素であり、グラフト単位が、マレイン酸又は無水マレイン酸、及びこれらと共重合可能な1種又は2種以上のその他のモノマーを含むモノマー系の残基であり、前記モノマー系が、第一級又は第二級アミンを含むポリアミン化合物と後反応したグラフトコポリマーを開示する。該グラフトコポリマーは、清浄剤、粘度指数向上及びその他の組み合わせられた有用な特性を潤滑油及び炭化水素内燃機関燃料に付与する。

10

【0004】

Chungに対する、1988年4月5日発行の米国特許第4,735,736号は、好ましくは固相グラフト化により無水マレイン酸などの不飽和酸物質によりグラフト化され、その後、好ましくは第三級~第一級アミンであるポリアミンと反応し、並びに、脂肪族モノアミンで処理され及び/又は脂肪族モノアミンと反応した、好ましくはエチレン-プロピレンコポリマーである、エチレン-アルファオレフィンコポリマーなどの、VI向上剤として有用な油溶性のエチレン-アルファオレフィン炭化水素ポリマーを開示する。得られる材料は、潤滑油などの油組成物において、スラッジ分散特性を有する粘度指数向上剤として用いられる。前記モノアミン処理は、当該添加剤の貯蔵時の粘度上昇を抑制する。

20

【0005】

Nalesnikに対する、1989年9月5日発行の米国特許第4,863,623号は、エチレン及び少なくとも1種のC₃~C₁₀アルファ-モノオレフィン、並びに任意に非共役ジエン及びトリエンから選択されるポリエンから製造され、約15~80モル%のエチレン、約20~85モル%の前記C₃~C₁₀アルファ-モノオレフィン及び約0~15モル%の前記ポリエンを含み、約5,000~500,000の範囲の平均分子量を有するグラフト及びアミン誘導化されたコポリマーであって、少なくとも1種のオレフィン性カルボン酸アシル化剤と反応して、その構造中にカルボン酸アシル化基を有することにより特徴付けられる1種又は2種以上のアシル化反応中間体を生成し、該反応中間体を、N-アリアルフェニレンジアミン、アミノチアゾール、アミノカルバゾール、アミノインドール、アミノピロール、アミノ-インダゾリノン、アミノメルカプトトリアゾール及びアミノピリミジンからなる群からのアミノ-芳香族ポリアミン化合物と反応せしめて、上記グラフト及びアミン誘導化されたコポリマーを生成する上記グラフト及びアミン誘導化されたコポリマーを含む添加剤組成物を開示する。前記アミン誘導化コポリマーを含有する潤滑油組成物も開示される。

30

40

【0006】

Mishraらに対する、1995年7月4日発行の米国特許第5,429,757号及び1996年10月8日発行の米国特許第5,563,118号は、エチレン及び少なくとも1種のC₃~C₁₀アルファ-モノオレフィン、並びに任意に非共役ジエン及びトリエンから選択されるポリエンから製造され、約15~80モル%のエチレン、約20~85モル%の前記C₃~C₁₀アルファ-モノオレフィン及び約0~15モル%の前記ポリエンを含み、約5,000~500,000の範囲の平均分子量を有するグラフト及び誘導化されたコポリマーであって、少なくとも1種のオレフィン性カルボン酸アシル化剤と反応して、その構造中にカルボン酸アシル化基を有することにより特徴付けられる1種

50

又は2種以上のアシル化反応中間体を生成し、該反応中間体を、アミノ-芳香族化合物と反応せしめて、上記グラフト及び誘導化されたコポリマーを生成する上記グラフト及び誘導化されたコポリマーを含む添加剤組成物を開示する。

【0007】

Valchoらに対する、2000年8月22日発行の米国特許第6,107,257号は、エチレン及び少なくとも1種の $C_3 \sim C_{23}$ アルファ-モノオレフィン、並びに任意にポリエチレンから製造されるグラフト化及びアミン誘導化されたコポリマーであって、前記エチレン及び少なくとも1種の $C_3 \sim C_{23}$ アルファ-モノオレフィンのコポリマーが、オレフィンコポリマーの数平均分子量単位1,000当たり0.3~0.75のカルボキシル基をその上にグラフト化しており、前記オレフィンコポリマーが20,000~150,000の数平均分子量を有する、上記グラフト化及び誘導化されたコポリマーを含む高度にグラフト化された多官能性オレフィンコポリマーを含む添加剤を開示する。

10

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

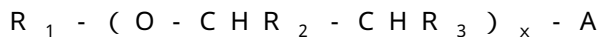
【0008】

一つの態様は、

a) 10wt%以上80wt%未満のエチレン及び20wt%超90wt%以下の少なくとも1種の $C_3 \sim C_{28}$ アルファオレフィンを含み、約5,000~120,000の数平均分子量を有し、0.5~5wt%の、少なくとも1つのカルボン酸基又は無水物基を有するエチレン性不飽和アシル化剤によりグラフト化された、油溶性エチレン-アルファオレフィンコポリマーの、

20

b) 式：



[式中、

R_1 は約1~約35の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり、

R_2 及び R_3 はそれぞれ独立に水素、メチル、又はエチルであり、 R_2 及び R_3 はそれぞれの $-O-CHR_2-CHR_3-$ 単位において独立に選択され、

Aはアミノ、 $-CH_2$ アミノ又は約1~10の炭素原子を有するN-アルキルアミノであり、

xは約2~約45の整数である]

30

のヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)モノアミンとの生成物を含む、潤滑油添加剤として有用な油溶性反応生成物に向けられる。

【0009】

この点に関して、一つの態様は、前記油溶性エチレン-オレフィンコポリマーが、35wt%以上60wt%未満のエチレン及び40wt%超65wt%以下の少なくとも1種の $C_3 \sim C_{28}$ アルファオレフィンを含む、前記油溶性反応生成物に向けられる。より詳細には、前記油溶性エチレン-アルファオレフィンコポリマーが、45wt%以上55wt%未満のエチレン及び45wt%超55wt%以下の少なくとも1種の $C_3 \sim C_{12}$ アルファオレフィンを含む、又は前記少なくとも1種のアルファオレフィンが、少なくとも1種の $C_3 \sim C_8$ アルファオレフィンである、前記油溶性反応生成物に向けられる。好適なコポリマーは、主としてエチレン-プロピレンコポリマー、すなわち、エチレン-プロピレンが98%超であってよい。

40

【0010】

更なる態様は、前記油溶性エチレン-アルファオレフィンコポリマーが、10wt%以上20wt%未満のエチレン及び80wt%超90wt%以下のプロピレンを含む、前記油溶性反応生成物に向けられる。比較的高いプロピレン含有量を有するこれらのエチレン-プロピレンコポリマーは、より低いせん断安定指数(SSI)において選択されてもよく、一つの態様は、 $SSI < 24$ 、例えば約6~20のSSIに向けられる。一つの態様において、前記油溶性エチレン-アルファオレフィンコポリマーの油溶性反応生成物は、0.6~3wt%の少なくとも1つのカルボン酸基又は無水物基を有するエチレン性不飽

50

和アシル化剤によりグラフト化されている。特に適するエチレン性不飽和アシル化剤は、アクリル酸、メタクリル酸、ケイヒ酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸及びイタコン酸反応剤又はそれらの混合物からなる群より選択され、無水マレイン酸が十分に適している。

【0011】

特に適するヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)モノアミンとしては、 R_1 がアルキル、アリール、アルキルアリール、アリールアルキル、及びアリールアルキルアリールからなる群より選択される前記モノアミンが挙げられる。一つの態様は、 R_1 が、例えばメチル、エチル、プロピル及びブチルからなる群より選択される、1~10炭素原子のアルキルである、油溶性反応生成物に向けられる。 R_1 は、また、フェニル、ナフチル、アルキルナフチル、及び、アルキル、アリール、アルキルアリール、アリールアルキルから選択される1~3の置換基を有する置換フェニルからなる群より選択されてもよい。この点に関して、 R_1 は、フェニル、アルキルフェニル、ナフチル、アルキルナフチルからなる群より選択される。

10

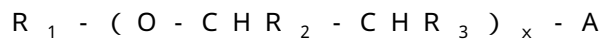
【0012】

他の態様は、より少量の、前記油溶性エチレン-アルファオレフィンコポリマーの、前記式のヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)モノアミンとの生成物に関する、本願中上記に記載の実施形態のいずれか一つ、及び主要量の潤滑粘度の油を含む、潤滑油組成物に向けられる。従って、この態様は、主要量の潤滑粘度の油、及び、より少量の、

20

a) 10wt%以上80wt%未満のエチレン及び20wt%超90wt%以下の少なくとも1種の $C_3 \sim C_{28}$ アルファオレフィンを含み、約5,000~120,000の数平均分子量を有し、0.5~5wt%の、少なくとも1つのカルボン酸基又は無水物基を有するエチレン性不飽和アシル化剤によりグラフト化された、油溶性エチレン-アルファオレフィンコポリマーの、

b) 式：



[式中、

R_1 は約1~約35の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり、

R_2 及び R_3 はそれぞれ独立に水素、メチル、又はエチルであり、 R_2 及び R_3 はそれぞれ-O-CHR₂-CHR₃-単位において独立に選択され、

30

Aはアミノ、-CH₂アミノ又は約1~10の炭素原子を有するN-アルキルアミノであり、

xは約2~約45の整数である。]

のヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)モノアミンとの反応生成物を含む、潤滑油に向けられる。

【0013】

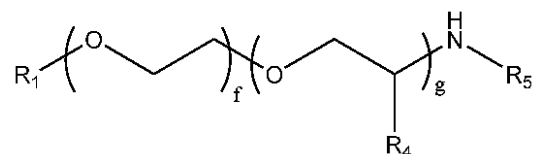
他の態様は、

潤滑粘度の油、並びに

潤滑油組成物の全組成物に基づいて約0.1~約2.0wt%の、5,000~120,000の数平均分子量を有する、マレイン酸が付加されたエチレン-アルファオレフィンコポリマーと、式：

40

【化1】



[式中、

R_1 は約1~約35の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり、

50

R₄ はそれぞれの繰り返し単位 g について独立に水素又はメチルであり、
 R₅ は水素又は 1 ~ 10 炭素原子のアルキルであり、
 f 及び g は f + g が 2 ~ 45 となるような整数であり、R₄ はポリ (オキシアルキレン) 部位中にエチレンオキドを複数有するように選択される。]
 で表されるヒドロカルビル置換ポリ (オキシアルキレン) モノアミンとの反応生成物の活性物質
 を含む組成物によってディーゼルエンジンを潤滑することにより、ディーゼルエンジンの
 摩耗を改善する方法に向けられる。

【0014】

他の態様は、

a) 10 wt % 以上 80 wt % 未満のエチレン、20 wt % 超 90 wt % 以下の少なくとも 1 種の C₃ ~ C₂₈ アルファオレフィン及び約 3 wt % までの非共役ジエン又はトリエンを含み、約 5,000 ~ 120,000 の数平均分子量を有し、0.5 ~ 5 wt % の、少なくとも 1 つのカルボン酸基又は無水物基を有するエチレン性不飽和アシル化剤によりグラフト化された油性エチレン - アルファオレフィンターポリマーの、

b) 式: R₁ - (O - CHR₂ - CHR₃)_x - A [式中、R₁ は約 1 ~ 約 35 の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり、R₂ 及び R₃ はそれぞれ独立に水素、メチル、又はエチルであり、R₂ 及び R₃ はそれぞれの - O - CHR₂ - CHR₃ - 単位において独立に選択され、A はアミノ、- CH₂ アミノ又は約 1 ~ 10 の炭素原子を有する N - アルキルアミノであり、x は約 2 ~ 約 45 の整数である。] のヒドロカルビル置換ポリ (オキシアルキレン) モノアミンとの生成物

を含む、潤滑油添加剤として有用な油性反応生成物に向けられる。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本開示の一つの実施形態において用いるエチレン - アルファオレフィンコポリマー基剤、すなわちポリマー骨格出発物質は、好ましくはエチレン及び 1 種又は 2 種以上の C₃ ~ C₂₈ アルファオレフィンのコポリマーを含む。前記アルファオレフィンは、C₃ ~ C₂₀ が好ましく、C₁₂ 未満がより好ましい。エチレンとプロピレンとのコポリマーが最も好ましい。他の態様は、エチレンとオクテンのコポリマーに向けられる。他の態様は、エチレンと 1 - ブテンのコポリマーに向けられる。本願における「コポリマー」としては、限定はされないが、エチレン及び 1 種又は 2 種以上の C₃ ~ C₂₈ アルファオレフィン、並びにこれに加えて任意に他の非共役ジエン又はポリエンの混合物又は反応生成物を挙げることができる。従って、本願において「コポリマー」は、ターポリマー及びその他のより多元の形態をも包含する。プロピレンに代わってコポリマーを形成する、又はエチレン及びプロピレンと組み合わせて用いられてターポリマーを形成するために好適な他のアルファオレフィンとしては、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - オクテン; 1, 5 - ヘキサジエン、1, 6 - ヘプタジエン、1, 7 - オクタジエン、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 - ノルボルネンなどの非共役ジオレフィン; 4 - メチルブテン - 1, 5 - メチルペンテン - 1 及び 6 - メチルヘプテン - 1 などの分岐鎖アルファオレフィン; 並びにそれらの混合物が挙げられる。トリエン成分は、少なくとも 2 つの非共役二重結合を有し、鎖中に約 30 までの炭素原子を有することとなる。本発明のインターポリマーの調製に有用な代表的なトリエンは、1 - イソプロピリデン - 3 a, 4, 7, 7 a - 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、デヒドロ - イソジシクロペンタジエン、及び 2 - (2 - メチレン - 4 - メチル - 3 - ペンテニル [2.2.1] ビシクロ - 5 - ヘプテンである。

【0016】

エチレン - プロピレン又はエチレン - 高級アルファオレフィンコポリマーは、約 10 wt % 以上 80 wt % 未満のエチレン及び約 20 wt % 超 90 wt % 以下の C₃ ~ C₂₈ アルファオレフィンから構成されてもよく、一つの実施形態において、重量比が約 35 wt % 以上 60 wt % 未満のエチレン及び約 40 ~ 65 wt % の C₃ ~ C₂₈ アルファオレフ

10

20

30

40

50

イン、他の実施形態において、比率が45～55wt%のエチレン及び55～45wt%のC₃～C₈アルファオレフィンである。他の態様において、エチレン-プロピレンコポリマーは、約10wt%以上20wt%未満のエチレン及び約80～90wt%のプロピレンから構成されてもよい。

【0017】

前述のポリマーのターポリマー変化形は、約0～10wt%、より好ましくは約0～約3wt%の非共役ジエン又はトリエンを含んでもよい。一つの態様において、前述のポリマーは、如何なる非共役ジエン又はトリエンも含まない。

【0018】

エチレン-アルファオレフィンコポリマー又はターポリマーである出発ポリマー基剤は、ゲル浸透クロマトグラフィーによって測定された約5,000～250,000の数平均分子量を有する、更に特には、5,000～120,000の数平均分子量を有する直鎖状又は分岐鎖状の油溶性ポリマーである。

【0019】

用語「ポリマー」は、一般的に、エチレン-アルファオレフィンコポリマー、ターポリマー又はインターポリマーをその範囲内に含むように用いられる。これらの材料は、当該ポリマーの基本的な特徴が実質的に変わらない限りにおいて、ある量の他のオレフィン系モノマーを含んでもよい。

【0020】

エチレン-アルファオレフィンコポリマーを生成するために用いられる重合反応は、一般的にチーグラナッタ又はメタロセン触媒系の存在下に実施することができる。重合媒体は、特定のものではなく、当業者に公知の溶液、スラリー、又は気相プロセスを挙げることができる。溶液重合を使用する場合、溶媒は、アルファオレフィンの重合反応条件下で液体である、任意の好適な不活性化水素溶媒であってよく、これを満たす炭化水素溶媒の例としては、5～8の炭素原子を有する直鎖状パラフィンが挙げられ、ヘキサンが好ましい。芳香族炭化水素、好ましくはベンゼン、トルエンその他などの単環のベンゼン核を有する芳香族炭化水素、及び前述の直鎖状パラフィン系炭化水素及び芳香族炭化水素の沸点範囲に近似する沸点範囲を有する飽和環状炭化水素が特に好適である。選択される溶媒は、1種又は2種以上の前述の炭化水素の混合物であってもよい。重合媒体は、触媒成分を阻害する物質を含まないことが望ましい。

【0021】

ポリマー基剤、すなわち、エチレン-アルファオレフィンポリマー成分は、一般的に、ボール(ball)、粉体化された又はペレット化されたポリマーの形態で簡便に入手することができる。オレフィンポリマーは、また、ボール又は予め混合された、脆い切断された塊の形態のいずれかとして供給されることも可能である。一つの実施形態において、粉砕ポリマーボール又は他の形態のオレフィンコポリマーが、脱水工程のために、加熱及びポリマー基剤に対して所望の水準の機械的作用(攪拌)を行う能力を有する押出器、例えば単軸又は二軸押出機、又はバンパリー若しくは他の混合機に供給される。空気の流入を最小化するために、押出機の供給区域において窒素ブランケットを施すことができる。

【0022】

一般的には、オレフィンコポリマーは、他の任意の反応物質と混合する前に、供給原料中の含有水分を除去するために、排気付きの押出機又は他の混合機において加熱される。次に、乾燥されたオレフィンコポリマーは、一つの実施形態においては、直列に配置された別な押出区画又は別途の押出機に供給され、グラフト反応を行う。

【0023】

グラフト化手法：アシル化剤-グラフトモノマー

次に、グラフトモノマーが前記ポリマー基剤のポリマー骨格にグラフト化されて、アシル化エチレン-アルファオレフィンコポリマーを生成する。好適なグラフトモノマーとしては、不飽和ジカルボン酸無水物及びその相当する酸などの、エチレン性不飽和アシル化剤が挙げられる。エチレン-アルファオレフィンインターポリマーへのグラフト化に好適

10

20

30

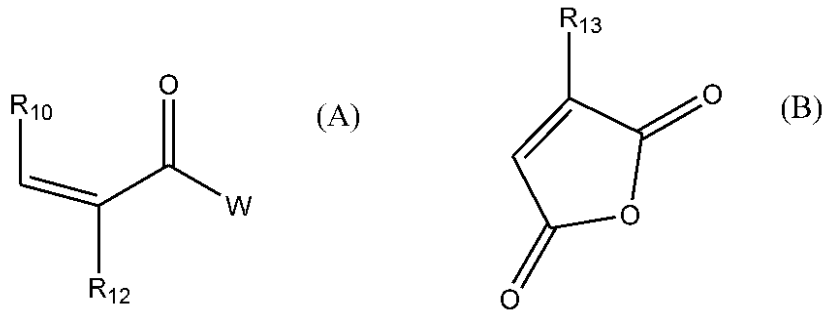
40

50

なこれらのカルボキシル反応剤は、少なくとも一つのエチレン性結合及び少なくとも一つのカルボン酸基若しくはその無水物基又は酸化若しくは加水分解によって前記カルボキシル基に転換することが可能な極性基を含む。前記カルボキシル反応剤は、アクリル酸、メタクリル酸、ケイヒ酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸及びイタコン酸反応剤又はこれらの2種以上の混合物からなる群より選択される。不飽和のエチレン-アルファオレフィンコポリマー又はターポリマーを用いる場合には、イタコン酸又はその無水物が、フリーラジカルグラフト化工程の間に架橋構造を形成する傾向が低いことから、有用である。

【0024】

一つの態様において、エチレン性不飽和アシル化剤は、式(A)及び/又は式(B)：
【化2】



10

20

[式中、 R_{10} は水素又は $-CO-W'$ であり、 R_{12} は及び R_{13} は独立に水素又は $-CH_3$ であり、 W 及び W' は独立に $-OH$ 、又は1~24の炭素原子を有するアルコキシである。]によって表すことができる。無水マレイン酸又はその誘導体が、好ましいエチレン性不飽和アシル化剤である。

【0025】

エチレン性不飽和アシル化剤は、多くの方法によってコポリマー骨格にグラフト化し得る。エチレン性不飽和アシル化剤は、「エン」反応プロセスとして知られる熱的プロセスによって、又は、溶液若しくは溶融形態においてフリーラジカル開始剤を用いるグラフト化によって骨格にグラフト化し得る。フリーラジカルに誘起されるエチレン性不飽和アシル化剤のグラフト化は、ヘキサン、ヘプタン、鉱油、又は芳香族溶媒などの溶媒中で実施されてもよく、該グラフト化は、約100 ~ 約300、好ましくは約120 ~ 約240、より好ましくは約150 ~ 約200の範囲の、例えば160を超える高温において、好ましくは、初期の全油性溶液を基準として、例えば約1wt% ~ 約50wt%、好ましくは約5wt% ~ 約30wt%のエチレン-アルファオレフィンコポリマーを含む鉱油溶液である溶媒中で、そして好ましくは不活性環境下で実施される。

30

【0026】

エチレン性不飽和アシル化剤は、一般的には、グラフトコポリマーに対して、反応剤のモル当たり1つ又は2つのカルボキシル基を提供することができる。すなわち、メタクリル酸メチルはグラフトコポリマーに対して分子当たり1つのカルボキシル基を提供することができる一方、無水マレイン酸は、グラフトコポリマーに対して分子当たり2つのカルボキシル基を提供することができる。

40

【0027】

フリーラジカル開始剤

アシル化オレフィンコポリマーを生成するためのグラフト反応は、一つの実施形態において、一般的にバルク又は溶液中のいずれかで、フリーラジカル開始剤の支援によって行われる。グラフト化は、油中に溶解したフリーラジカル開始剤の存在下で行うことができる。油中に溶解したフリーラジカル開始剤を用いることで、アシル化された基がオレフィンコポリマー分子にわたってより均一に分布する。

【0028】

エチレン性不飽和アシル化剤をポリマー骨格にグラフト化するために用いてもよいフリ

50

ラジカル開始剤としては、ペルオキシド、ヒドロペルオキシド、ペルエステル、及びアゾ化合物が挙げられ、100 よりも高い沸点を有し、グラフト化温度範囲内で熱的に分解してフリーラジカルを発生するものが好ましい。これらのフリーラジカル開始剤の代表的なものは、ペルオキシド（ベンゾイルペルオキシドなどのジアシルペルオキシド、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,2-ビス(tert-ブチルペルオキシ)ブタン、ジクミルペルオキシド、tert-ブチルクミルペルオキシド、ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、ジ-tert-ブチルペルオキシド(DTBP)、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシンなどのジアルキルペルオキシド)、ヒドロペルオキシド、tert-ブチルペルオキシベンゾアート、tert-ブチルペルオキシアセート、O,O-tert-ブチル-O-(2-エチルヘキシル)モノペルオキシカルボナートなどのペルオキシエステル、n-ブチル-4,4-ジ(tert-ブチルペルオキシ)バレートなどのペルオキシケタールなどである。開始剤は、反応混合物溶液の重量を基準として、約0.005wt%~約1wt%の量で用いられる。グラフト化は、好ましくは窒素ブランケットなどの不活性雰囲気下で行われる。得られるポリマー中間体は、その構造中にカルボン酸又は酸クロリドに代表されるアシル化基を有することを特徴とする。

10

【0029】

グラフト反応装置及び条件

無溶媒又は実質的に無溶媒のバルクプロセスとしてグラフト反応を行うためには、一つの実施形態において、グラフトモノマー及びオレフィンコポリマーは、加熱及びグラフト化工程についての反応物に対して所望の水準の機械的作用(攪拌)を行う能力を有する押出器、例えば単軸押出機若しくは例えばWerner & PfleidererのZSKシリーズなどの二軸押出機、又はバンパリー若しくは他の混合機に供給される。一つの実施形態において、グラフト化は、押出機、特に二軸押出機において行われる。空気の流入を最小化するために、押出機の供給区域において窒素ブラケットが施される。或いは、オレフィン性カルボン酸アシル化剤を、押出機のそれ程混合がなされない区域、例えば移動区域において、1箇所において注入することができ、又は2箇所において注入してもよい。この方法により、多くの場合、グラフト化効率が高められ、またゲル含有量が低減される。

20

30

【0030】

グラフト化及びその前の脱水操作を行うための好適な押出機は、一般的に入手可能であることが知られている。ポリマー基剤の脱水及びそれに続くグラフト化操作は、直列に配置された別途の押出機で行うことができる。或いは、多重の処理又は反応区域を有する単一の押出機を用いて、一つの装置内で、異なる操作を逐次的に行うことができる。好適な押出機の説明が、例えば、それらの記載が参照により本願に援用される米国特許第3,862,265号及び米国特許第5,837,773号に記載される。

【0031】

アシル化オレフィンコポリマーの形成において、一般的に、オレフィンコポリマーは、少なくとも60、例えば150~240の温度に加熱された押出機、強力混合機又はマスケータなどの加工装置に供給され、エチレン性不飽和アシル化剤及びフリーラジカル開始剤は、溶融したコポリマーに別途に共供給され、グラフト化を実行する。反応は、任意にオレフィンコポリマーのグラフト化をもたらす混合条件で行われる。分子量の低下とグラフト化が同時に行われる場合には、実例となる混合条件が、参照により本願に援用される米国特許第5,075,383号に記載される。加工装置は、一般的に、ポリマーの酸化を防止するため、並びに未反応の試薬及びグラフト反応の副生成物の排気を支援するために、窒素によりパージされる。加工装置内の滞留時間は、所望のアシル化度を与えると共に、排気を通じたアシル化コポリマーの精製を可能とするように調整される。任意に、鉱油潤滑油又は合成潤滑油が、加工装置の排気段階の後に添加され、アシル化コポ

40

50

リマーを溶解させてもよい。鉱油潤滑油又は合成潤滑油は、任意に、エチレン性不飽和アシル化剤又はフリーラジカル開始剤の供給の前又はその最中に添加されてもよい。

【0032】

グラフト反応は、溶媒量を最小化（すなわち、1wt%未満）する無溶媒又は実質的な無溶媒の環境で実施することができる。グラフト反応の際に、アルカン（例えば、ヘキサン）又は鉱油などの炭化水素溶媒の使用を回避することによって、望ましくないグラフト化したアルキルコハク酸無水物の副生成物及び不純物を生成し得る、グラフト反応中のかかる溶媒の望ましくない副反応の懸念及び問題が、排除又は顕著に低減される。この低減は、望ましくないグラフト化された溶媒（すなわち、グラフト化されたヘキシルコハク酸無水物）及び一過性の非官能化（非グラフト化）コポリマーの濃度において達成される。

10

【0033】

同一の押出機の異なる区域で、又は直列に配置された別途の押出機で、又はグラフト化が実施される押出機を備える多重の経路において実施された場合、グラフトコポリマー中間体は、グラフト化の直後に、又は（後により詳細に議論する）せん断及び減圧ストリッピングの後に、押出機のダイ面から吐出する。

【0034】

コポリマー中間体の選択される特性

得られるコポリマー中間体は、その構造中にランダムにカルボン酸アシル化官能基を有することを特徴とするアシル化されたオレフィンコポリマーを含む。所定のコポリマー骨格（すなわち、コポリマー基剤）にグラフト化されたカルボン酸アシル剤（例えば、無水マレイン酸）の量は重要である。このパラメータは、アシル化コポリマーのアシル化剤質量パーセントといわれ、一般的には0.5~5.0wt%の範囲、特には0.6~3.0の範囲、より特には1.7~2.3wt%の範囲のコポリマー骨格にグラフト化されたカルボン酸アシル剤である。これらの数字は、無水マレイン酸であるカルボン酸アシル化剤の量に対してより典型的であり、より高い若しくはより低い分子量、又はより大きな若しくはより小さな量の分子当たりの酸性官能基を有するアシル化剤を考慮するために、調整されてもよい。

20

【0035】

カルボキシル反応剤は所定のコポリマー骨格にグラフト化され、コポリマー骨格の数平均分子量単位（ M_n ）1000当たり0.15~0.75のカルボキシル基、好ましくは数平均分子量1000当たり0.2~0.5のカルボキシル基を付与する。例えば、20,000の M_n を有するコポリマー基剤が、コポリマー鎖当たり3~15のカルボキシル基、すなわち、コポリマーモル当たり1.5~7.5モルの無水マレイン酸でグラフトされる。100,000の M_n を有するコポリマーが、コポリマー鎖当たり15~75のカルボキシル基、すなわち、コポリマー鎖当たり7.5~37.5モルの無水マレイン酸でグラフトされる。官能基の最低濃度は、最低限の十分なススの分散性及び/又は摩擦特性を達成するために必要な濃度である。

30

【0036】

コポリマー中間体の分子量低減

アシル化オレフィンコポリマー、すなわちコポリマー中間体の分子量は、機械的、熱的、若しくは化学的手段、又はそれらの組み合わせによって低減されてもよい。かかるコポリマーの分解、すなわち分子量の低減のための技術は、一般的に本技術分野において公知である。数平均分子量が、潤滑油において使用するために適する水準まで低減される。一つの実施形態において、初期のコポリマー中間体は、グラフト反応完了時に約5,000~約250,000の範囲の初期数平均分子量を有する。一つの実施形態において、マルチグレード油で使用することが意図される添加剤を調製するためには、コポリマー中間体の数平均分子量は、約5,000~約120,000の範囲に低減される。

40

【0037】

或いは、高分子量のオレフィンコポリマーのグラフト化及び低減が、同時に行われてもよい。他の代替手段において、高分子量のオレフィンコポリマーが、グラフト化の前に、

50

まず所定の分子量まで低減されてもよい。グラフト化の前に、オレフィンコポリマーの平均分子量が低減される場合は、その数平均分子量が約 1 2 0 , 0 0 0 未満の値、例えば約 5 , 0 0 0 ~ 8 0 , 0 0 0 の範囲にまで十分に低減される。

【 0 0 3 8 】

グラフト化中又はその前における、コポリマー中間体、又はオレフィンコポリマー原料の分子量の、所定のより低い分子量への低下は、一般的には溶媒なしで、又は基油の存在下に、機械的、熱的、若しくは化学的手段、又はこれらの手段の組み合わせのいずれかを用いて行われる。一般的には、コポリマー中間体又はオレフィンコポリマーは、約 1 8 0 ~ 約 3 5 0 の範囲の温度で溶融状態にまで加熱され、次に、コポリマー中間体（又はオレフィンコポリマー）が所定の分子量まで低減されるまで、機械的せん断、熱的に若しくは化学的に誘起された開裂又は前記手段の組み合わせに供せられる。せん断は、例えば、その記載が参照により本願に援用される米国特許第 5 , 8 3 7 , 7 7 3 号に記載されるように、押出機区域内で行われてもよい。或いは、機械的せん断は、せん断を高めるためのスクリュウ要素の設計、若しくは、加圧下で溶融コポリマー中間体（又はオレフィンコポリマー）を強制的に細いオリフィスに通すことにより、又はその他の機械的手段により行われてもよい。或いは、分子量の低減は、溶媒なし又は基油の存在下に、マステケータ（masticator）中での機械的手段によりなされてもよい。

10

【 0 0 3 9 】

未反応成分の減圧ストリッピング

グラフト反応の完了に際して、未反応のカルボキシル反応剤及びフリーラジカル開始剤は、通常、コポリマー中間体の更なる官能化が行われる前に、コポリマー中間体から除去及び分離される。例えば、攪拌下に、揮発性未反応グラフトモノマー及びフリーラジカル開始剤成分を除去するために十分な時間減圧すると共に、約 1 5 0 ~ 約 4 5 0 の温度に加熱する減圧ストリッピングにより、未反応成分が反応塊から排除されてもよい。減圧ストリッピングは、好ましくは減圧ラインを備える押出機の区域中で実施される。

20

【 0 0 4 0 】

コポリマー中間体のペレット化

コポリマー中間体は、本開示の実施形態に従った更なる加工の前に、ペレット化されてもよい。コポリマー中間体のペレット化は、所望の時期に中間製品に更なる加工を施すまでの間、中間製品を単離し、その汚染（コンタミネーション）を低減するのに役立つ。

30

【 0 0 4 1 】

コポリマー中間体は、一般的に、プラスチックの加工分野で一般的に行われる種々のプロセス方法によってペレットに成形することができる。これらの方法としては、アンダーウォーターペレット化、リボン又はストランドペレット化又はコンベアベルト冷却が挙げられる。コポリマーの強度が十分でなくストランドに成形することが困難な場合は、好ましい方法はアンダーウォーターペレット化である。ペレット化の際の温度は、30 を超えないようにするべきである。ペレットの凝集を防ぐために、任意に、ペレット化の際に冷却水に界面活性剤を加えることができる。

【 0 0 4 2 】

水と急冷されたコポリマーペレットの混合物が、遠心分離乾燥機などの乾燥機に搬送され、脱水される。ペレットは、箱又はプラスチック袋又はトレーに任意の量で収集され、貯蔵及び輸送される。周囲条件での貯蔵及び/又は輸送の条件によっては、ペレットは、凝集して互いに固着する傾向にある場合がある。これらを機械的方法により容易に摩砕し、油に容易且つ速やかに溶解できるように高表面積の固体片を供給することができる。

40

【 0 0 4 3 】

ペレット化されたコポリマー中間体の溶解

ペレット化されたコポリマー中間体は、摩砕された又は摩砕されていないペレットの形態として供給し得る。一般的に、15,000 を超える数平均分子量を有するペレット化されたコポリマー中間体は、後に続く取扱い及び官能化のために、基油中で希釈され粘度が低下される。一般的に、ペレットは、得られる溶液の粘度に基づいて、基油中に約 3 w

50

t % ~ 約 49 wt %、特には約 5 wt % ~ 約 30 wt %、より特には約 7 wt % ~ 約 13 wt % の濃度で溶解される。15,000 未満の数平均分子量を有するコポリマー中間体は、コポリマー中間体のより低い粘度に起因して、後に続く官能化に関して、基油による希釈なしで用いることができ、又は少量の基油（例えば、60 wt % 未満、好ましくは 40 wt % 未満の基油）を必要とするかもしれない。

【0044】

ペレット化されたコポリマー中間体は、不活性雰囲気下で機械的攪拌を行いながら、例えば約 100 ~ 約 165 の温度で溶媒の中性油中に溶解することができる。約 2 ~ 16 時間の溶解の間、溶解中の混合物は不活性ガスにより曝気 (sparge) される。この処理は、適切な容量の連続攪拌プロセス槽中で行うことができる。

10

【0045】

不活性曝気ガスは窒素とすることができる。用いる場合、溶解及び曝気は、続くアミノ化操作の前とすることができる。1又は2以上のスパージャが槽内の溶液の液面以下の没する位置、好ましくは溶液の底の近傍に配置され、溶液を通して不活性ガスをバブリングする。窒素曝気は、溶解したコポリマー中間体及び溶媒油から水分を除去する。コポリマー中間体からの水分の除去は、存在する如何なるポリマー上の二酸であるジカルボン酸をも、所望の、コポリマー上のジカルボン酸無水物へと転化して戻す作用を果たすことは重要なことである。

【0046】

例えば、無水マレイン酸がグラフトモノマーとして用いられる場合は、ペレット化されたコポリマー中間体の一部は、不可避免的にコポリマー上の二酸であるコハク酸の形態に転換し得る。一般的に、この変化はより長い貯蔵期間の関数としてより起こりやすい。コポリマー中間体の溶解時及びアミノ化の前に窒素曝気を実施することは、コポリマー中間体が更に反応し官能化される（例えば、アミノ化される）前に、コポリマー上の二酸であるコハク酸を、所望の、活性なポリマー上のコハク酸無水物の形態に転化して戻す利点を有する。その結果として、続く加工において、より高度に官能化されより高活性なアミノ化生成物を得ることができる。存在するポリマー上の二酸であるコハク酸を、活性なポリマー上のコハク酸無水物の形態へ戻す転化は、溶液の粘度の測定によって監視することができる。全て又は本質的に全てのポリマー上の二酸であるコハク酸を、所望のポリマー上のコハク酸無水物の形態へ戻す転化に際して、溶液粘度は、初期のより高い値から定常的な

20

30

【0047】

中性油は、グループ I 基油原料、グループ II 基油原料、グループ III 基油原料、グループ IV すなわちポリ-アルファオレフィン (PAO)、グループ V、又はそれらの基油の混合物より選択してもよい。基油原料又は基油原料の混合物は、好ましくは少なくとも 65 %、より好ましくは少なくとも 75 % の飽和分含有量、1 wt % 未満、好ましくは 0.6 wt % 未満のイオウ含有量、及び少なくとも 85、好ましくは少なくとも 100 の粘度指数を有する。これらの基油原料は、以下に定義される。

【0048】

アシル化エチレン-アルファオレフィンコポリマーのヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)モノアミンによる官能化

40

本願において、以下の用語は、そうでないことが明示されない限りにおいて、以下の意味を有する。

【0049】

用語「アミノ」は、 $-NH_2$ 基をいう。

【0050】

用語「N-アルキルアミノ」は、 $-NHR_a$ (但し、 R_a はアルキル基である) をいう。

【0051】

用語「ヒドロカルビル」は、脂肪族、脂環族、芳香族又は、例えばアリアルアルキル又

50

はアルカールなどの、それらの組み合わせであってよい、主として炭素及び水素から構成される有機ラジカルをいう。かかるヒドロカルビル基は、一般的には脂肪族の不飽和結合、すなわちオレフィン性又はアセチレン性不飽和結合を含まないが、より少ない量の、酸素若しくは窒素などのヘテロ原子、又は塩素などのハロゲンを含んでもよい。

【0052】

用語「アルキル」は、直鎖状及び分岐鎖状アルキル基の両方をいう。用語「低級アルキル」は、1～約6の炭素原子を有するアルキル基をいい、第一級、第二級、及び第三級アルキル基を包含する。一般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、*n*-ヘキシルなどが挙げられる。

10

【0053】

用語「アルキレン」は、少なくとも2の炭素原子を有する直鎖状及び分岐鎖状アルキレン基をいう。一般的なアルキレン基としては、例えば、エチレン(-CH₂CH₂-)、プロピレン(-CH₂CH₂CH₂-)、イソプロピレン(-CH(CH₃)CH₂-)、*n*-ブチレン(-CH₂CH₂CH₂CH₂-)、*sec*-ブチレン(-CH(CH₂CH₃)CH₂-)などが挙げられる。

【0054】

用語「アリール」は、完全に不飽和の単環又は縮合した2環の炭素環状基であり、置換及び無置換のフェニル並びに置換及び無置換のナフチルが挙げられる。

20

【0055】

用語「アルキルアリール」は、アルキル置換アリール基をいう。

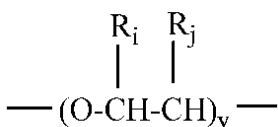
【0056】

用語「アリールアルキル」は、ベンジル基などのアリール置換アルキル基をいう。

【0057】

用語「ポリ(オキシアルキレン)」は、一般式：

【化3】



30

[式中、R_i及びR_jはそれぞれ独立に水素又は低級アルキル基であり、yは約2～約45、好ましくは約5～35、より好ましくは約10～25の整数である。]を有するポリマー又はオリゴマーをいう。本願において、特定のポリオキシアルキレン化合物中のオキシアルキレン単位の数字に言及する場合、この数字は、そうでないことが明示されない限りにおいて、かかる化合物中のオキシアルキレン単位の平均の数をいうと理解されるべきである。単一のポリマー分子中のオキシアルキレン単位の数yが整数(例えば12)であっても、様々な分子量のポリマー分子の混合物を有するポリオキシアルキレン化合物中のかかる単位の平均数は、非整数(例えば12.5)となり得る。

【0058】

一般的な合成操作

本発明において使用される好ましいヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)モノアミンは、以下の一般的な方法及び操作によって調製してもよい。一般的な又は好ましいプロセス条件(例えば、反応温度、時間、反応剤のモル比、溶媒、圧力など)が与えられても、別途の記載がない限りにおいて、他のプロセス条件もまた用いられてよいことを認識されたい。最適の反応条件は、用いる特定の反応剤又は溶媒によって変化し得るが、かかる条件は、当業者の日常の最適化操作により決定することができる。

40

【0059】

本発明において使用される好ましいヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)モノアミンは、(a)ヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)成分及び(b)アミン成

50

分を含む。

【0060】

A. ヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)成分

本発明において使用されるヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)モノアミンの調製において利用されるヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)ポリマーは、しばしばヒドロカルビルで「キャップされた」ポリ(オキシアルキレン)グリコールと呼ばれるモノヒドロキシ化合物、すなわちアルコールであり、末端がヒドロカルビルではない、すなわちキャップされていないポリ(オキシアルキレン)グリコール(ジオール)とは区別されるべきである。ヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)アルコールは、重合条件下で、ヒドロキシ化合物 R_{1a} OH にエチレンオキシド、プロピレンオキシド、又はブチレンオキシドなどの低級アルキレンオキシドを添加することによって製造される。但し、 R_{1a} は上記に定義したヒドロカルビル基であり、ポリオキシアルキレン鎖をキャップする。好ましいポリ(オキシアルキレン)ポリマーは、 $C_2 \sim C_3$ のオキシアルキレン単位から由来するものである。これらのポリマーの製造方法及び特性は、米国特許第 2, 841, 479 号及び米国特許第 2, 782, 240 号に開示される。重合反応において、単一種のアルキレンオキシド、例えばエチレンオキシドを使用してもよく、その場合には、生成物はホモポリマー、例えばポリ(オキシエチレン)アルコールである。しかし、コポリマーも同様に良好であり、ヒドロキシ含有化合物を、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドの混合物のようなアルキレンオキシドの混合物に接触させることによって、ランダムコポリマーが容易に調製される。オキシアルキレン単位のブロックコポリマーもまた、本発明の実施に関して、良好なポリ(オキシアルキレン)単位を提供する。この反応において使用するアルキレンオキシドの量は、一般的に生成物中の所望のオキシアルキレン単位の数に依存することとなる。一般的には、アルキレンオキシドのヒドロキシ含有化合物に対するモル比は、約 2 : 1 ~ 約 45 : 1、好ましくは約 5 : 1 ~ 約 35 : 1、より好ましくは約 10 : 1 ~ 約 25 : 1 の範囲をもつこととなる。

10

20

【0061】

この重合反応に用いる好適なアルキレンオキシドとしては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、及び 1, 2 - ブチレンオキシド(1, 2 - エポキシブタン)及び 2, 3 - ブチレンオキシド(2, 3 - エポキシブタン)などのブチレンオキシドが挙げられる。好ましいアルキレンオキシドは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド及び 1, 2 - ブチレンオキシドのそれぞれの個別、及びこれらの混合物の両方である。エチレンオキシドの高い比率を有するエチレンオキシド及びプロピレンオキシドの混合物が特に適する。

30

【0062】

ポリ(オキシアルキレン)鎖の末端となるヒドロカルビル部位 R_{1a} は、一般的に約 1 ~ 約 35 の炭素原子を含み、一般的に、重合反応におけるアルキレンオキシド付加の最初のサイトである、モノヒドロキシ化合物 R_{1a} OH に由来する。かかるモノヒドロキシ化合物は、好ましくは、アルキル、アリール、アリールアルキル、アルカリール置換基による置換部位も含めて約 1 ~ 約 35 の炭素原子を有する(任意に置換された)脂肪族又は芳香族アルコールである。このモノヒドロキシ化合物は、1 ~ 約 18 の炭素原子のアルカノール、より好ましくは、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソプロパノール、sec - ブタノールなどを含む低級アルキル由来の 1 ~ 約 10 の炭素原子のアルカノール、アルキルフェノール、及び最も好ましくはアルキル置換基が炭素原子約 1 ~ 約 24 の直鎖状又は分岐鎖状アルキルであるアルキルフェノール、モノ -、ジ - 及びトリ - フェニルフェノールなどのアリール置換フェノール、アルカリールフェノール、及びトリ - スチリルフェノールなどのアリールアルキルフェノール、ナフトール、及びアルキル置換ナフトールなどであってもよい。好ましいアルキルフェノールとしては、アルキル置換基が約 4 ~ 約 16 の炭素原子を含むアルキルフェノールが挙げられる。特に好ましいアルキルフェノールは、アルキルが n - ドデシル基のアルキルフェノールである。

40

【0063】

50

B. アミン成分

上記に示したように、本発明において使用される好ましいヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)モノアミンは、アミン成分を含む。本発明において使用される好ましいヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)アミンのアミン成分は、好ましくはアンモニア、シアノアルキル化に由来する -CH₂アミノ、又は第一級アルキルモノアミンに由来する。

【0064】

本発明において使用される化合物の調製において有用な第一級アルキルモノアミンは、一つの窒素原子及び約1~約10の炭素原子、より好ましくは約1~6の炭素原子、最も好ましくは1~4の炭素原子を含む。好適なモノアミンの例としては、N-メチルアミン、N-エチルアミン、N-n-プロピルアミン、N-イソプロピルアミン、N-n-ブチルアミン、N-イソブチルアミン、N-sec-ブチルアミン、N-tert-ブチルアミン、N-n-ペンチルアミン、N-シクロペンチルアミン、N-n-ヘキシルアミン、N-シクロヘキシルアミン、N-オクチルアミン、N-デシルアミンが挙げられる。好ましい第一級アルキルアミンは、N-メチルアミン、N-エチルアミン、N-n-プロピルアミンである。

10

【0065】

C. ヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)モノアミンの調製

本願において述べたように、この発明において使用される好ましいヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)アミン添加剤は、ヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)アルコールを、直接又は中間体を經由してのいずれかで、アンモニア又は第一級アルキルモノアミンなどの窒素含有化合物と反応させることによって、簡便に調製し得る。

20

【0066】

本発明において使用されるポリ(オキシアルキレン)アミンを生成するために用いられるヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)アルコールは、一般的に、従来の手法を用いることにより調製することができる、公知の化合物である。かかる化合物を調製するための好適な手法は、例えば、その開示が本願に参照により援用される米国特許第2,782,240号及び第2,841,479号、並びに米国特許第4,881,945号に教示される。ポリ(オキシアルキレン)アルコールは、アルコキシド又はフェノキシド金属塩を約2~約45モル当量のエチレンオキシド、プロピレンオキシド若しくはブチレンオキシド、又はアルキレンオキシドの混合物などのアルキレンオキシドに接触させることによって調製されることが好ましい。

30

【0067】

一般的には、アルコキシド又はフェノキシド金属塩は、相当するヒドロキシ化合物を、トルエン、キシレン、その他などの不活性溶媒中で、実質的に無水条件下に、約10~約120の範囲の温度で約0.25~約3時間、ナトリウムヒドريد、カリウムヒドريد、ナトリウムアミド、その他などの強塩基に接触させることにより調製される。アルコキシド又はフェノキシド金属塩は、一般的に単離されずに、インサイチュー(in situ)でアルキレンオキシド又はアルキレンオキシドの混合物と反応し、中和後に、ポリ(オキシアルキレン)アルコールを与える。この重合反応は、一般的に、実質的に無水の不活性溶媒中で、約30~約150の温度で約2~約120時間行われる。この反応について好適な溶媒としては、トルエン、キシレンなどが挙げられる。一般的には、反応は、反応剤及び溶媒を収容するために十分な圧力、好ましくは大気圧又は環境圧力で行われる。

40

【0068】

次に、ヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)アルコールは、本技術分野において公知の種々の手法によって所望のポリ(オキシアルキレン)モノアミンに転化することができる。例えば、まず、ヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)アルコールの末端ヒドロキシ基を、メタンスルホニルクロリドなどの適切な試薬を用いた反応により、メシラート、クロリド又はブロミド、その他などの適切な脱離基に転化してもよい。次に、

50

得られるポリ(オキシアルキレン)メシラート又はその等価の中間体を、N, N-ジメチルホルムアミドなどの適切な溶媒の存在下で、カリウムフタルイミドとの反応によりフタルイミド誘導体へと転化してもよい。続いて、ポリ(オキシアルキレン)フタルイミド誘導体は、ヒドラジンなどの適切なアミンとの反応により、所望のヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)アミンへと転化される。

【0069】

ポリ(オキシアルキレン)アルコールを、また、例えばHonnenに対する米国特許第4,247,301号に記載されるように、HCl、チオニルクロリド、又はエピクロロヒドリンなどの適切なハロゲン化剤との反応により、相当するポリ(オキシアルキレン)クロリドに転化し、続いて、アンモニア、第一級アルキルモノアミンなどの適切なアミンによる塩素置換反応を行ってもよい。

10

【0070】

或いは、本発明において使用される好ましいヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)モノアミンは、相当するポリ(オキシアルキレン)アルコールから、Rathらに対する米国特許第5,112,364号及びHerbstmanらに対する米国特許第4,332,595号に記載されるような、一般に還元的アミノ化と呼ばれるプロセスによって調製されてもよい。還元的アミノ化の手法においては、ヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)アルコールは、水素及び水素化-脱水素化触媒の存在下で、アンモニア又は第一級アルキルモノアミンなどの適当なアミンによりアミン化される。アミン化反応は、一般的には、約160~約250の範囲の温度及び約1,000~約5,000 psig、好ましくは約1,500~約3,000 psigの圧力において行われる。好適な水素化-脱水素化触媒としては、白金、パラジウム、コバルト、ニッケル、銅、若しくはクロム、又はそれらの混合物を含むものが挙げられる。一般的には、約5倍~約60倍モル過剰、好ましくは約10倍~約40倍モル過剰のアンモニア又はアミンといった、過剰なアンモニア又はアミン反応剤が用いられる。

20

【0071】

他の態様において、ヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)モノアミンアミンは、ヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)アルコール部位のシアノアルキル化、及びそれに続く水素化により調製され、かかる反応は米国特許第2,974,160号、第2,421,837号、米国特許出願公開第2003/0150154号など、本技術分野において公知である。一般的に、ヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)アルコールは、周知の触媒の存在下で、約20~100、好ましくは約25~65の範囲の温度において、アクリロニトリルと反応する。一般的な触媒としては、アルカリ金属の水酸化物、アルコキシド及びヒドリド、アルカリ金属塩、並びにテトラヒドロカルビルアンモニウムヒドロキシド及びアルコキシドが挙げられる。使用される塩基の量は、一般的に、約0.001~1.0当量、好ましくは約0.01~0.1当量の範囲とすることとなる。使用するアクリロニトリルは、一般的に、約1~20当量、好ましくは約1~10当量の範囲とすることとなる。反応は、不活性溶媒の存在下、又は非存在下で行い得る。反応時間は、特定のヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)アルコール及びアクリロニトリル反応剤、使用する触媒及び反応温度に依存して変化することとなる。特に適したアクリロニトリル反応剤としては、アクリロニトリル、2-メチル-アクリロニトリル、2-メチル-ブタ-2-エンニトリル、2-エチル-ブタ-2-エンニトリル、2-メチレン-ブチロニトリル、ブタ-2-エンニトリル及びペンタ-2-エンニトリルから選択される群が挙げられる。特に、アクリロニトリル及び2-メチル-アクリロニトリルが好ましい。

30

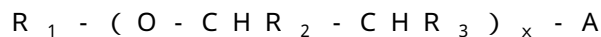
40

【0072】

シアノアルキル化反応からのCN基を、本技術分野において周知の多くの任意の手法によって、接触水素化条件下で-CH₂アミノ基、-CH₂NH₂基に還元し得る。一般的には、この反応は、ニッケル、ラネーニッケル、コバルト、ラネーコバルト、銅-亜クロム酸塩、白金、パラジウム又はロジウム触媒を用いて行われる。触媒は、ニッケル、ラネ

50

ーニッケル、又は白金が好ましい。水素圧、時間、及び温度は、使用する触媒に依存する。エタノール、酢酸エチル、その他などの不活性溶媒を用いてもよい。CN基の水素化は、例えば、P. N. Rylander、「Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis」、第2版、138~152ページ、Academic Press (1979)及びH. F. Rase、「Handbook of Commercial Catalysts, Heterogeneous Catalyst」、138~148ページ、CRC Press (2000)、並びにそれらの引用文献において更に議論される。本発明において使用されるヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)モノアミンは、約150~約5,000の分子量を有するモノアミンであり、かかるポリエーテル材料は、好ましくはエチレンオキシド、プロピレンオキシド又はブチレンオキシドから独立に選択される2~45のアルキレンオキシド単位を有する。従って、一つの態様において、これは、式：



[式中、 R_1 は約1~約35の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり、 R_2 及び R_3 はそれぞれ独立に水素、メチル、又はエチルであり、 R_2 及び R_3 はそれぞれの-O-CHR₂-CHR₃-単位において独立に選択され、Aはアミノ、-CH₂アミノ又は約1~10の炭素原子を有するN-アルキルアミノであり、xは約2~約45、好ましくは5~30、より好ましくは10~25の整数である。]のヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)モノアミンである。

【0073】

一つの観点において、Aが-CH₂アミノの場合、ヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)モノアミンは、式 $R_1 - (O - CHR_2 - CHR_3)_x - CH_2NH_2$ [式中、 R_1 は約1~約35の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり、 R_2 及び R_3 はそれぞれ独立に水素、メチル、又はエチルであり、 R_2 及び R_3 はそれぞれの-O-CHR₂-CHR₃-単位において独立に選択される。]で表し得る。

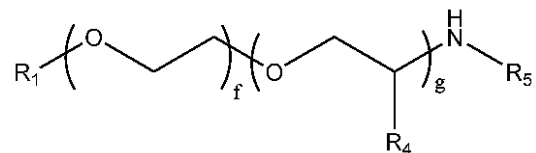
【0074】

好ましいヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)モノアミンは、約400~約3,000の分子量を有し、エチレンオキシド及びプロピレンオキシド基又は混合されたエチレンオキシド及びプロピレンオキシドを含む。

【0075】

一つの好ましいエチレンオキシド-プロピレンオキシド-ヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)モノアミンは、式：

【化4】



[式中、 R_1 は上記に定義され、 R_4 はそれぞれの繰り返し単位gについて独立に水素又はメチルであり、 R_5 は水素又は1~10炭素原子のアルキルであり、f及びgはf+gが2~45となるような整数である。]で表すことができる。一つの態様において、エチレンオキシドのモル数「EO」は、プロピレンオキシドのモル数「PO」以上である。

【0076】

本発明の一つの実施形態において、ポリエーテルモノアミンは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド又はそれらの組み合わせから調製される。エチレンオキシド及びプロピレンオキシドの両方が使用される場合、ランダムポリエーテルが所望のときは両オキシドを同時に反応させることができ、あるいは、ブロックポリエーテルが所望のときは逐次的に反応させることができる。一般的に、ヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)モノアミンがエチレンオキシド、プロピレンオキシド又はそれらの組み合わせから調製され

る場合、モル基準で、エチレンオキシドの量は、ヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)モノアミンの約50%よりも多く、好ましくは約75%よりも多く、より好ましくは約85%よりも多い。本発明の実施において用いるヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)モノアミンは、米国特許第3,654,370号、米国特許第4,152,353号、米国特許第4,618,717号、米国特許第4,766,245号、米国特許第4,960,942号、米国特許第4,973,761号、米国特許第5,003,107号、米国特許第5,352,835号、米国特許第5,422,042号、及び米国特許第5,457,147号に記載されるなどの周知のアミノ化技術を用いて調製することができる。一般的には、ヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)モノアミンは、ポリ(オキシアルキレン)アルコールを、Ni/Cu/Cr触媒などのニッケル含有触媒などの触媒の存在下で、アンモニアによってアミノ化することによって製造される。

10

【0077】

一つの態様において、R₁がメチルでR₅が水素の場合、特に適した化合物としては、JEFFAMINE M-600(MW約600 EO/PO-1/9)、JEFFAMINE M-1000(MW約1000 EO/PO-19/3)、JEFFAMINE M-2070(MW約2000 EO/PO-31/10)、及びJEFFAMINE M-2005(MW約2000 EO/PO-6/29)である。好ましいポリエーテルモノアミンには、JEFFAMINE M-1000及びJEFFAMINE M-2070が含まれる。上記JEFFAMINE化合物群は、Huntsman Chemicalsより入手可能である。より好ましい本発明のポリエーテルモノアミンは、約400~約2500の範囲の分子量を有する。一つの特に好ましいヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)モノアミンは、約2~約35のエチレンオキシド単位及び1~約10のプロピレンオキシドを有する。

20

【0078】

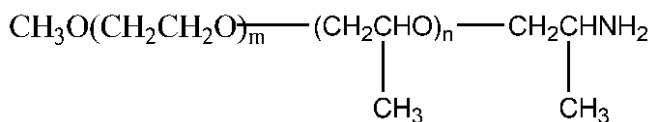
一つの態様において、モノアミン末端ポリエーテルは、約1,000~約3,000の分子量を有する。上述のように、これらの特定のJEFFAMINE材料は、メトキシ末端である一方、本発明の実施において使用されるポリエーテルモノアミンは、メトキシ基のメチル基がエチル、プロピル、ブチル等、約18の炭素までを含む任意のアルキル置換基を含むより高級の炭化水素によって置換された、任意の他の基でキャップされ得る。アミン末端が第一級アミン基であることが、特に好ましい。

30

【0079】

メタノールにより開始されるポリエーテルモノアミンの例は、式：

【化5】



[式中、mは約1~約35、nは約1~約15である。]のポリエーテルモノアミンであり、一つの態様においてm>nであり、mが約15~約25、nが約2~約10のポリエーテルモノアミンを含む。

40

【0080】

アシル化ポリオレフィン及びヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)モノアミン並びに任意にポリオレフィンの混合は、回分式混合機、連続式混合機、ニーダ、及び押出機などの通例の混合装置で行い得る。殆どの用途に対して、混合装置は、溶融状態又は鉱油若しくは潤滑油などの溶媒中の溶液状態において実施される2段階又は1段階のプロセスで行われる、グラフト化及びグラフト化後誘導を伴う押出機であってよい。溶液中の場合は、その上にカルボン酸アシル化基がグラフト化されたコポリマー中間体及び所定のポリエーテルモノアミン又はポリエーテルモノアミンの混合物の溶液を、反応条件下で混合しながら、不活性条件下で加熱することに利便性がある。一般的には、溶液は、窒素プラ

50

ンケット下で約 125 ~ 約 175 に加熱される。ポリエーテルモノアミンの量は、一般的に、カルボン酸（無水物）官能基に対して 0.25 ~ 約 2.0 当量のアミンのオーダーであってよい。一つの態様において、ポリエーテルモノアミンの量は、一般的に、カルボン酸（無水物）官能基に対して 0.25 ~ 約 1.50 当量のアミンのオーダーであってよく、更に他の態様においては、ポリエーテルモノアミンの量は、一般的に、カルボン酸（無水物）官能基に対して 0.8 ~ 約 2.0 当量のアミンのオーダーであってよい。

【0081】

濃縮物

他の態様は、濃縮物の形態における粘度指数（「VI」）向上剤組成物に向けられる。特定の実施形態において、ヒドロカルビル置換ポリ（オキシアルキレン）モノアミンと反応したアシル化エチレン-アルファオレフィンコポリマー（誘導体-OCPP）が、潤滑油組成物用の粘度指数（「VI」）向上剤として使用される。誘導体化-OCPPは、基油中に少なくとも 10 wt % の溶解度を有することが好ましい。所望の製品が最終製品か又は添加剤濃縮物であるかに応じて、0.001 ~ 49 wt % のこの組成物が基油又は潤滑油に組み入れられる。使用される VI 向上剤の量は、基油の粘度指数を向上又は改善するために有効である量、すなわち粘度向上有効量である。一般的に、この量は、最終製品（例えば、完全に処方された潤滑油組成物）に関して 0.001 ~ 20 wt % であり、他の実施形態におけるこれに代わる下限は 0.01 %、0.1 % 又は 1 % であり、これに代わる上限は 15 % 又は 10 % である。任意の列挙した下限から任意の列挙した上限までの VI 向上剤の濃度範囲が、本発明の範囲内であり、当業者は、最終的な溶液特性に基づいて、適当な濃度範囲を容易に決定することができる。本発明の潤滑組成物を調製に使用するために好適な基油としては、天然原料から製造される、自動車及びトラック用エンジン、船舶及び鉄道用ディーゼルエンジンなどの、火花着火及び圧縮着火内燃エンジン用のクランクケース潤滑油として従来使用される基油などが挙げられる。この発明の製品を添加することができる潤滑油としては、石油由来の炭化水素油だけでなく、二塩基酸のエステル；一塩基酸、ポリグリコール、二塩基酸及びアルコールのエステル化によって製造される複合エステル；ポリオレフィン油、その他などの合成潤滑油も挙げられる。このように、本発明の VI 向上剤組成物は、ジカルボン酸、ポリグリコール及びアルコールのアルキルエステル；ポリ-アルファオレフィン；ポリブテン；アルキルベンゼン；リン酸の有機エステル；ポリシリコン油；その他などの合成基油中に好適に組み入れ得る。

【0082】

本発明の VI 組成物は、取扱いの容易性のために、油、例えば鉱油の潤滑油中に 1 wt % ~ 49 wt % といった濃縮された形態で利用することもでき、前述したように、本発明の反応を油中で実施することによって、この形態で調製してもよい。上記の油組成物は、任意に、例えば、流動点降下剤、抗摩耗剤、酸化防止剤、他の粘度指数向上剤、分散剤、腐食防止剤、泡立防止剤、清浄剤、錆防止剤、摩擦改良剤等の、他の従来の添加剤を含んでもよい。

【0083】

アシル化オレフィンコポリマー中間体は、好適な界面活性剤の存在下で、ポリ（オキシアルキレン）モノアミンと反応させることができる。アシル化オレフィンコポリマーのポリ（オキシアルキレン）モノアミンとの反応を実施するに当たって使用してもよい界面活性剤としては、それらに限定されないが、鉱油又は合成の潤滑油との相溶性をもつ溶解特性及び/又はポリ（オキシアルキレン）モノアミンを溶解させるために適した極性を有することを特徴とする界面活性剤が挙げられる。一般的に用いられる界面活性剤は、脂肪族又はフェノール性のアルコキシラートである。代表的な例は、SURFONIC（登録商標）L-24-2、NB40、N-60、L-24-5、L-46-7（Huntsmann Chemical Company）、NEODOL（登録商標）23-5 及び 25-7（Shell Chemical company）及び TERGITOL（登録商標）界面活性剤（Union Carbide）である。界面活性剤は、また、ポリ（オキシアルキレン）モノアミンと反応したアシル化オレフィンコポリマーの粘弾性応答も改

10

20

30

40

50

善する。界面活性剤は、上で議論したような濃縮物に代えて又はそれに加えて、完成した添加剤中の合計の界面活性剤の量が、10wt%以下となるように、別途に添加することもできる。

【0084】

ポリマー分析

骨格中に組み入れられたカルボキシル化剤の重量%は、添加剤反応生成物の、酸又は無水物部位対コポリマーアルキル官能基の赤外ピーク比分析により、又は滴定（全酸/無水物数）（Total Acid/Anhydride Number）（TAN）のいずれかにより測定することができる。TAN値は、その後には、カルボキシル剤のグラフト化率を見積もるために用いることができる。

10

【0085】

エチレン-アルファオレフィンコポリマーについてのエチレンの重量パーセント（C₂wt%）としてのエチレン含有率は、ASTM D3900に準拠して測定することができる。数平均分子量は、145のトリクロロベンゼンを溶媒として用い、ポリスチレン標準を用いた三重検出法を用いたGPCにより測定される。

【0086】

増粘効率（TE）は、100での油中におけるポリマーの増粘能力の尺度であり、 $TE = 2 / c \times \ln(kv_{(ポリマー+油)}) / kv_{油} / \ln(2)$ により定義される。但し、cはポリマーの濃度であり、kvはASTMD445に準拠する100における動的粘度である。せん断安定性指数（SSI）は、ポリマーの、エンジン中における長期に亘る機械的せん断分解に対する耐性の指標である。SSIは、ASTM D6278に掲載される操作に従って、ポリマー-油溶液を高せん断Boschディーゼル噴射器に30周期通過させることにより測定することができる。ポリマーのSSIは、ポリマーなしの油の粘度、並びにポリマー-油溶液の初期の粘度及びせん断を課した後の粘度から、

20

$SSI = 100 \times (kv_{(ポリマー+油), 未処理} - kv_{(ポリマー+油), せん断}) / (kv_{(ポリマー+油), 未処理} - kv_{油, 未処理})$
を用いて算出することができる。

【0087】

潤滑油組成物

ポリマー組成物又は本発明のプロセスによって製造される油溶性生成物は、一般的に、内燃エンジン用の潤滑油組成物中で使用される場合に、スス及び/又はスラッジの分散性、及び/又は摩耗制御、及び/又は粘度指数の向上を与えるために十分な量で、基油に対して添加される。一般的に、本発明の潤滑油組成物は、主要量の潤滑粘度の基油及びより少量のポリマー組成物又は本発明のプロセスによって製造される油溶性濃縮物を含む。

30

【0088】

潤滑粘度の基油

本願において使用される基油は、それぞれの製造者により（供給原料又は製造者の立地とは独立した）同一の規格で製造される潤滑成分である基油原料又は基油原料の混合物として定義され、同一の製造者規格に適合し、独自の方式、製造物識別番号又はその両方によって識別される。基油原料は、それらに限定されないが、蒸留、溶媒精製、水素化処理、オリゴマー化、エステル化、及び再精製などの様々な異なるプロセスを用いて製造し得る。再精製された原料油は、製造、汚染（コンタミネーション）、又は前の使用を通じて持ち込まれた物質を実質的に含まないものとする。この発明の基油は、任意の天然又は合成潤滑基油留分であってよく、特に、約3センチストークス（cSt）～約20cStの100における動的粘度を有する留分であってよい。炭化水素合成油としては、例えば、エチレンの重合から調製される油、ポリアルファオレフィンすなわちPAO、又はフィッシャー-トロプシュプロセスにおけるような、一酸化炭素及び水素ガスを用いた炭化水素合成手法からの油を挙げることができる。好ましい基油は、含んでも少量の重質留分、例えば、含んでも少量の、約100での粘度が約20cSt以上の潤滑油留分を含む基

40

50

油である。基油として使用される油は、所望の最終用途、及び、所望のエンジン油グレードを与えるための最終製品油中の添加剤に応じて選択又は配合されることとなる。前記エンジン油グレードは、例えば、SAE粘度グレードの0W、0W-20、0W-30、0W-40、0W-50、0W-60、5W、5W-20、5W-30、5W-40、5W-50、5W-60、10W、10W-20、10W-30、10W-40、10W-50、15W、15W-20、15W-30、又は15W-40を有する潤滑油組成物である。

【0089】

基油は、天然潤滑油、合成潤滑油又はそれらの混合物に由来するものであってよい。好適な基油としては、合成ワックス及びスラックワックスの異性化によって得られる基油原料、並びに、原油の芳香族及び極性成分を（溶媒抽出よりはむしろ）水素化分解することにより製造される水素化分解油基油原料が挙げられる。好適な基油としては、API出版1509、第14版、補遺I、1998年12月（API Publications 1509, 14th Edition, Addendum I, December 1998）に規定される全てのAPI分類I、II、III、IV及びVに属する基油が挙げられる。グループI、II及びIII基油に関する飽和度及び粘度指数が表Oに掲載される。グループIV基油はポリアルファオレフィン（PAO）である。グループV基油は、グループI、II、III、又はIVに属さない他の全ての基油を含む。グループIII基油が好ましい。

【表1】

表O.

グループI, II, III, IV及びV基油原料の飽和分、イオウ分及び粘度指数

| グループ | 飽和分 (ASTM D2007 により測定) イオウ分 (ASTM D2270 により測定) | 粘度指数 (ASTM D4294, ASTM D4297 又は ASTM D3120 により測定) |
|------|---|---|
| I | 飽和分 90%未満及び／又はイオウ分 0.03%超 | 80 以上 120 未満 |
| II | 飽和分 90%以上及びイオウ分 0.03% 以下 | 80 以上 120 未満 |
| III | 飽和分 90%以上及びイオウ分 0.03% 以下 | 120 以上 |
| IV | 全てポリアルファオレフィン (PAO) | |
| V | グループ I, II, III, 又は IV に属さない全てのその他 | |

【0090】

合成油としては、重合した及び共重合したオレフィン、アルキルベンゼン、ポリフェニル、アルキル化ジフェニルエーテル、アルキル化ジフェニルスルフィド、並びにそれらの

誘導体、それらの類縁体及び相同体その他などの炭化水素油及びハロゲン置換炭化水素油を挙げ得る。合成潤滑油としては、また、アルキレンオキシドポリマー、インターポリマー、コポリマー及び末端水酸基がエステル化、エーテル化、その他により修飾されたそれらの誘導体が挙げられる。他の好適な合成潤滑油の種類は、ジカルボン酸の種々のアルコールとのエステルを含む。合成油として有用なエステルとしては、また、約C5～約C12のモノカルボン酸とポリオール及びポリオールエーテルとのエステルが挙げられる。リン酸トリ-n-ブチル及びリン酸トリ-i s o -ブチルなどにより例示されるものなどリン酸トリアルキルエステル油もまた、基油としての使用に好適である。シリコン系油（ポリアルキル-、ポリアリール-、ポリアルコキシ-、又はポリアリールオキシ-シロキサン油及びケイ酸エステル油）が、もう一つの有用な合成潤滑油の種類を構成する。その他の合成潤滑油としては、リン含有酸の液体エステル、高分子量のテトラヒドロフラン、ポリアルファオレフィン、その他が挙げられる。 10

【0091】

基油は、未精製油、精製油、再精製油、又はそれらの混合物に由来するものであってよい。未精製油は、天然源又は合成源（例えば、石炭、シェール油、又はタールサンドピチュューメン）から、更に精製又は処理がなされることなく、直接得られる。未精製油の例としては、乾留操作から直接得られるシェール油、蒸留から直接得られる石油系油、又はエステル化プロセスから直接得られるエステル油が挙げられ、これらのそれぞれは、次に更に処理されることなく使用され得る。精製油は、精製油が、1又は2以上の特性を向上させるために、1又は2以上の精製工程において処理されたものである以外は、未精製油と類似する。好適な精製技術としては、蒸留、水素化分解、水素化处理、脱蠟、溶媒抽出、酸又は塩基抽出、ろ過、及び透過が挙げられ、これらの全ては当業者に公知である。再精製油は、使用済みの油を、精製油を得るために用いるプロセスと類似のプロセスにおいて処理することによって得られる。これらの再精製油は、また、再生油又は再処理油としても知られ、多くの場合、使用済みの添加剤及び油の分解生成物の除去のための技術により更に処理される。 20

【0092】

ワックスの水素化異性化に由来する基油もまた、単独又は前述の天然及び/又は合成の基油との組み合わせのいずれかにおいて用い得る。かかるワックス異性化油は、天然若しくは合成のワックス又はそれらの混合物の、水素化異性化触媒上での水素化異性化によって製造される。 30

【0093】

本発明の潤滑油組成物においては、主要量の基油を用いることが好ましい。本願において定義される主要量の基油とは、50wt%以上を構成する。好ましい基油の量は、潤滑油組成物の約50wt%～約97wt%、より好ましくは約60wt%～約97wt%、最も好ましくは約80wt%～約95wt%を構成する。（本願において、重量パーセントを用いる場合、別段明示されない限りにおいて、潤滑油の重量パーセントをいう。）

【0094】

潤滑油組成物中の、エチレン-アルファオレフィンコポリマーをグラフト化する本発明のプロセスによって製造される油溶性の生成物の量は、潤滑粘度の基油に比較して、より少量である。一般的に、前記油溶性の生成物は、潤滑油組成物の全重量を基準として、約2wt%～約30wt%、好ましくは約4wt%～約20wt%、より好ましくは約6wt%～約12wt%の量で、本願中上述した濃縮物から添加されることとなる。 40

【0095】

その他の添加剤成分

以下の添加剤成分は、本発明の潤滑添加剤と組み合わせて良好に使用することができる成分の例である。これらの添加剤の例は、本発明を説明するために提示されるが、それを限定する意図ではない。

（A）分散剤は、スス及び燃焼生成物を充填油本体中に懸濁状態に保ち、従ってスラッジ又はラッカー状物質として沈着することを防ぐ添加剤である。一般的には、灰分なしの 50

分散剤は、アルケニルコハク酸無水物をアミンと反応させることにより生成する窒素含有分散剤である。例としては、アルケニルスクシンイミド、炭酸エチレン後処理などの他の有機化合物で修飾されたアルケニルスクシンイミド及びホウ酸で修飾されたアルケニルスクシンイミド、ポリスクシンイミド、アルケニルコハク酸エステルである。

(B) 酸化防止剤：1) フェノール型酸化防止剤：4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ビス(2, 6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ビス(2-メチル-6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-(メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-イソプロピリデンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-ノニルフェノール)、2, 2'-イソブチリデンビス(4, 6-ジメチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2, 4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ジメチルアミノ-p-クレゾール、2, 6-ジ-tert-4-(N,N'-ジメチルアミノメチルフェノール)、4, 4'-チオビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルベンジル)-スルフィド、及びビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)。

2) ジフェニルアミン型酸化防止剤：アルキル化ジフェニルアミン、フェニル-ナフチルアミン、及びアルキル化-ナフチルアミン。

3) その他の型：ジチオカルバミン酸金属塩(例えば、ジチオカルバミン酸亜鉛)、及びメチレンビス(ジブチルジチオカルバミン酸)。

(C) 錆防止剤(防錆剤)：1) 非イオン系ポリオキシエチレン界面活性剤：ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンソルビトールモノステアラート、ポリオキシエチレンソルビトールモノオレアート、及びポリオキシエチレングリコールモノオレアート。2) 他の化合物：ステアリン酸及び他の脂肪酸、ジカルボン酸、金属石鹸、脂肪酸アミン塩、重質スルホン酸金属塩、カルボン酸の多価水酸基アルコール部分エステル、及びリン酸エステル。

(D) 抗乳化剤：アルキルフェノール及びエチレンオキシドの付加生成物、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、及びポリオキシエチレンソルビタンエステル。

(E) 極圧剤(EP剤)：硫化油、ジフェニルスルフィド、トリクロロステアリン酸メチル、塩素化ナフタレン、ヨウ化ベンジル、フッ素化アルキルポリシロキサン、及びナフテン酸鉛。

(F) 摩擦改良剤：脂肪族アルコール、脂肪酸、アミン、ホウ酸エステル、及び他のエステル。

(G) 多機能性添加剤：硫化オキシモリブデンジチオカルバミン酸塩、硫化オキシモリブデン有機ジチオリン酸塩、オキシモリブデンモノグリセリド、オキシモリブデンジエチラートアミド、アミン-モリブデン錯体化合物、及びイオウ含有モリブデン錯体化合物。

(H) 粘度指数向上剤：ポリメタクリル酸エステル型ポリマー、エチレン-アルファオレフィンコポリマー、スチレン-イソブレンコポリマー、水素化スチレン-イソブレンコポリマー、水素化星型分岐ポリイソブレン、ポリイソブチレン、水素化星型分岐スチレン-イソブレンコポリマー、及び分散剤型粘度指数向上剤。

(I) 流動点降下剤：ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸アルキル、及びフマル酸ジアルキル-酢酸ビニルコポリマー。

(J) 泡立防止剤：メタクリル酸アルキルポリマー及びジメチルシリコーンポリマー。

(K) 摩耗防止剤：ジアルキルジチオリン酸亜鉛(Zn-DTP、第一級アルキル型及び第二級アルキル型)。

10

20

30

40

50

(L) 清浄剤は、油中に酸を中和する化合物を溶液として保持するように設計された添加剤である。洗浄剤は、通常アルカリ性であり、燃料の燃焼に際して生成し、放置すればエンジン部品の腐食を起こすこととなる強酸（硫酸及び硝酸）と反応する。例は、カルボン酸塩、硫化又は非硫化アルキル又はアルケニルフェノール塩、アルキル又はアルケニル芳香族スルホン酸塩、硫化又は非硫化のアルキル又はアルケニル芳香族多価ヒドロキシ化合物金属塩、アルキル又はアルケニルヒドロキシ芳香族スルホン酸塩、硫化又は非硫化アルキル又はアルケニルナフテン酸塩、アルカン酸金属塩、アルキル又はアルケニル多価酸金属塩、並びにそれらの化学的及び物理的混合物。態様は、以下の非限定の例を参照することにより、より理解することができる。

【実施例】

【0096】

(例1~6) アシル化エチレン-アルファオレフィンコポリマー(OCP)の調製

アシル化エチレン-アルファオレフィンコポリマー(OCP)は、表1に掲載する種々のエチレン-プロピレン骨格に、逆方向回転の二軸押出機中でペルオキシドを用いて、無水マレイン酸をフリーラジカル的にグラフト化することによって調製した。

【0097】

例1及び例5は、二軸押出機中で溶媒の非存在下で、ペルオキシドを用いて無水マレイン酸をグラフト化することによって調製した。反応条件、並びに無水マレイン酸、ペルオキシド開始剤及びエチレン-プロピレンコポリマーのモル比率を、表1に記載の所望の無水マレイン酸のグラフト濃度及び数平均分子量を得るように制御した。アシル化ポリマーをペレット化する前に、未反応の無水マレイン酸及びペルオキシドの分解生成物を減圧ストリッピングによって除去した。

【0098】

例2及び3のアシル化エチレン-アルファオレフィンコポリマーは、工業的供給先から受け入れた。

【0099】

例4a~4fのアシル化エチレン-アルファオレフィンコポリマーは、以下の条件下で、実験室の押出機で調製した。顆粒状にしたエチレン-アルファオレフィンコポリマー、無水マレイン酸、ペルオキシド及び100において4cStの動的粘度を有するポリアルファオレフィン(PAO)を容器内で予備混合して、ペレット上に均一な油及び試薬の被膜を得た。PAOの量は、前記混合物の約1wt%であった。用いたペルオキシドは、ジクミルペルオキシド又はジ-ターシャリ-ブチルペルオキシドのいずれかであった。次に、前記混合物を、スクリー速度150rpm、及び押出機に沿った温度プロファイル：100、140、225、225及びダイ温度225、で運転する同方向回転の二軸押出機に供給した。グラフト濃度は、供給する混合物中の無水マレイン酸含有量及び/又はペルオキシドを変えることによって変化させた。ダイよりも手前における減圧ストリッピングにより過剰な試薬を除去し、押し出されたポリマーを回収した。全ての試料の無水マレイン酸含有量を、FTIR又は水酸化テトラブチルアンモニウムを用いた滴定によって測定した。表1の全ての試料の無水マレイン酸含有量は、約0.7wt%~2.9wt%で変化した。

【0100】

例6は、パイロット規模の二軸押出機にて、PARATONE 8921を無水マレイン酸と共に、反応に際してペルオキシド及び約1.5wt%の溶媒Chevron RLOP 100Nの存在下で、グラフト化することで調製した。反応条件、並びに無水マレイン酸、ペルオキシド開始剤及びエチレン-プロピレンコポリマーのモル比率を、表1に示す所望の無水マレイン酸のグラフト濃度、SSI、及び数平均分子量を得るように制御した。アシル化ポリマーをペレット化する前に、未反応の無水マレイン酸及びペルオキシドの分解生成物を減圧ストリッピングによって除去した。

10

20

30

40

【表 2】

表1 例において用いたアシル化オレフィンコポリマーの表示

| 例 (アシル化 コポリマー 骨格) | エチレン-ア ルファオレフィ ンコポリマー (OCP)の種類 | エチレン 含有量 (wt%) | アシル化コポ リマーの Mn (kDa) | 無水マレイン 酸含有量 (wt%) | 増粘効率 (アシル化 コポリマー) | せん断安定 指数(%)(アシル化 コポリマー) | 濃縮物 (コポリマー/ 油) (wt/wt) |
|----------------------------|---|----------------------|----------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| 比較例 | -- | -- | -- | 0 | -- | -- | -- |
| 1 | OCP-1 | 11 | 49730 | 1.5 | 1.08 | 8 | 10/90 |
| 2 | OCP-2 | 49 | 6000 | 1 | -- | -- | 100/0 |
| 3 | OCP-3 | 49 | 12000 | 1.2 | -- | -- | 30/70 |
| 4a | OCP-4 | 49 | -- | 2.63 | 2.12 | 35 | 7/93 |
| 4b | OCP-4 | 49 | -- | 2.13 | 2.09 | 35 | 7/93 |
| 4c | OCP-4 | 49 | 42900 | 1.33 | 1.77 | 30 | 7/93 |
| 4d | OCP-4 | 49 | 39250 | 2.88 | 1.83 | 30 | 7/93 |
| 4e | OCP-4 | 49 | 42900 | 1.94 | 2.05 | 41 | 7/93 |
| 4f | OCP-4 | 49 | 18445 | 1.66 | 1.6 | 25 | 7/93 |
| 5 | OCP-5 | 52 | 88020 | 0.7 | 2.45 | 39 | 7/93 |
| 6 | OCP-6 | 49 | -- | 2.51 | 1.7 | 24 | 10/90 |

10

20

【表 3】

表2 例において用いたポリ(オキシアルキレン)モノアミンの表示

| 官能性 | 末端基 | プロピレンオキシド(PO)/ エチレンオキシド(EO) 平均モル比 | 平均ポリエーテル 繰返し単位数 |
|-----|------------|---|--------------------|
| A | メチル | 9/1 | 10 |
| B | メチル | 2.5/7.2 | 9.7 |
| C | メチル | 3/19 | 22 |
| D | メチル | 29/6 | 35 |
| E | メチル | 10/31 | 41 |
| F | ノニルフェニル | 13.5/0 | 13.5 |
| G | トリスチリルフェニル | 0/16 | 16 |
| H | n-ドデシルフェニル | 3/19 | 22 |
| I | トリスチリルフェニル | 3/19 | 22 |
| J | メチル | 5.4/17.6 | 23 |

10

20

【0101】

(例7～26) ポリエーテルモノアミン官能化エチレン-アルファオレフィンコポリマーの調製及びそれらの性能

表1に示すように、マレイン化コポリマーをポリマー骨格に応じて基油中に溶解した。マレイン化コポリマー/油混合物(濃縮物)を、ガラス製攪拌反応器に仕込み、約160に加熱した。マレイン化コポリマーを種々のポリ(オキシアルキレン)モノアミン(グラフト化された無水マレイン酸モル当たり1.0モルの化合物)と、約160で2時間反応させ、次に更に30分間、反応混合物を減圧ストリッピングに供した。反応に使用したポリ(オキシアルキレン)モノアミンを表2に示す。

30

【0102】

アシル化コポリマー骨格と種々のポリエーテルモノアミンの官能基との反応から製造された生成物を、表3の例7～26に示す。本発明の潤滑油添加剤組成物を例示する例7～26を、当該処方が、ススの代用物として添加するカーボンブラックを分散し、該添加によって生じる粘度の増加を制御する能力を測定する、スス増粘ベンチ試験を用いて、パーセントでの粘度上昇について評価した。スス増粘ベンチ試験を用いて、未処理の油の粘度をセンチストークスで測定する。次に、未処理の油を、2wt%のCabot Corporationより供給されるカーボンブラックVulcan XC 72Rで処理し、概略2グラムのカーボンブラックVulcan XC 72R及び98グラムの未処理油(試験油)を含む混合物を形成する。次に、カーボンブラックを含む前記試験油を一晩静置する。次に試験油を、高速組織ホモジナイザを用いて概略60秒間均質化し、カーボンブラックを未処理油と完全に混合する。次に、得られるカーボンブラックを含む試験油を、100で30分間脱気する。本技術分野において周知の方法に従って、カーボンブラックを含む油の粘度を測定する。以下の式に従って、パーセントでの粘度上昇を算出する。

40

$$\% \text{粘度上昇} = [(v_{iscb} - v_{isf}) / (v_{isf}) \times 100]$$

v_{iscb} : カーボンブラックを含む油の粘度

v_{isf} : 未処理の油の粘度

50

【0103】

スス増粘ベンチ試験を用いて、処方された油中における例7～26の添加剤組成物について算出したパーセントでの粘度上昇を、本発明の潤滑油添加剤組成物を含まない処方された油と比較した。本発明の処方された油は、0.66wt%の酸化防止剤パッケージ、0.33wt%の流動点降下剤、4.07wt%のフェノール塩及びスルホン酸塩を含むカルシウム系清浄剤パッケージ、2.41wt%のジチオリン酸亜鉛、0.03wt%の泡立防止剤、7.7wt%の粘度指数向上剤、並びに、基油原料の混合物(69.24wt%のExxon 150N油及び30.76wt%のExxon 600N油(それらの全てはExxon Mobile Corporation、Fairfax、バージニアから購入可)からなる)である85.10wt%の潤滑油配合物を含み、これらが比較例の油処方を与える。本発明の処方された潤滑油組成物を調製するためには、概略6wt%の、表3(欄2)に示す骨格から作製した添加剤組成物(濃縮物)を、前記比較例の処方された油に上乘せ添加した。添加剤の活性成分の正味の含有量を表3に示す。スス増粘ベンチ試験の結果を表3に示す。

【表 4】

表3 スス増粘ベンチ試験性能

| 例番号 | アシル化コポリマー | 官能性 | 添加剤の活性物質 正味含有量 (wt%) | 100℃における 粘度上昇 (%) |
|-----|-----------|-----|----------------------------|-------------------------|
| 比較例 | -- | -- | 0 | 283.9 |
| 7 | 1 | C | 0.60 | 120.7 |
| 8 | 1 | A | 0.60 | 224.6 |
| 9 | 1 | E | 0.60 | 111.3 |
| 10 | 1 | G | 0.60 | 178.4 |
| 11 | 3 | C | 1.8 | 52.6 |
| 12 | 4a | C | 0.42 | 70.8 |
| 13 | 4a | E | 0.42 | 98.0 |
| 14 | 4a | G | 0.42 | 68.5 |
| 15 | 4a | A | 0.42 | 156.7 |
| 16 | 4b | C | 0.42 | 41.7 |
| 17 | 4b | D | 0.42 | 145.0 |
| 18 | 4c | C | 0.42 | 81.1 |
| 19 | 4d | C | 0.42 | 108.7 |
| 20 | 4e | C | 0.42 | 140.5 |
| 21 | 5 | E | 0.42 | 127.9 |
| 22 | 5 | C | 0.42 | 131.5 |
| 23 | 5 | F | 0.42 | 163.1 |
| 24 | 6 | H | 0.60 | 64.5 |
| 25 | 6 | I | 0.60 | 63.6 |
| 26 | 6 | J | 0.60 | 55.7 |

【0104】

表3に示すように、ポリ(オキシアルキル)モノアミンと反応したアシル化オレフィンコポリマーは、潤滑油中で、比較例において用いられた非官能化オレフィンコポリマーに対して、スス増粘性能の向上を示す。一般的に、プロピレンオキシドモノマーに対してより高い比率のエチレンオキシドを含むポリ(オキシアルキル)モノアミンと反応したアシル化オレフィンコポリマーを含む潤滑油は、より良好なスス増粘性能(より低いパーセントでの粘度上昇)を示す。

【0105】

(例27~63) 高周波往復動リグ(HFRR)を用いた摩耗性能

本発明の潤滑油添加剤組成物を例示する例27~63を、スス存在下での高周波往復動リグ(HFRR)摩耗ベンチ試験について評価した。HFRRベンチ試験は、球状試験片を、カーボンブラックを予め添加した潤滑油の存在下に、特定の荷重下で滑走させる往復動に供した後、該試験片の摩耗傷の平均径を測定する。HFRRベンチ試験は、標準の5

2100鋼製の上部球状試験片及び硬化された800HV下部板状試験片(PCS instrumentsより供給)を用いて行われた。試験片は、使用する前に完全に洗浄した。試験試料は、次の3つのカーボンブラックのそれぞれ2%、(1)Degussa S-170、(2)Degussa 140V及び(3)Degussa Special Black 250、計6wt%のカーボンブラックを、潤滑油に添加することにより調製した。次に、IKA-Ultra Turrax T25ホモジナイザを用いて、前記スス添加潤滑油を17,500rpmで15分間均質化した。次に、前記均質化した試料を、温度制御した鋼製のパン上に載置し、可動アームに取り付けた球をパン中に降ろした。HFRR試験は、116の温度、鋼球/アーム機構への荷重1000g、工程長さ1000 μ m、及び周波数20Hzで20分間行った。運転の終了時に、球を含む上部試験片ホルダを取り外し、ヘプタンで洗浄した。Zeiss顕微鏡を用いて200倍拡大で摩耗傷を観察し、微小硬度試験機(Buehlerモデル1600-6400)によって、滑走方向に対して平行及び直交方向の両方で、平均径として測定した。例27~63における報告データは、上記操作を用いた3回の繰り返しの測定の平均である。

10

【0106】

例27~63の添加剤組成物について、処方された油中で測定された摩耗傷径を、本発明の潤滑油添加剤組成物を含まない処方された油と比較した。例27~63において用いた潤滑油は、APIグループIII基油原料、並びに、清浄剤、分散剤、ZDDP、酸化防止剤、泡立防止剤、流動点降下剤、摩擦改良剤、希釈加工油、本発明の添加剤、及び非機能化粘度指数向上剤を含む添加剤が配合された、完全処方のSAE 5W-30潤滑油であった。潤滑油例に添加した本発明の添加剤(ポリ(オキシアルキル)モノアミンと反応したアシル化オレフィンコポリマー)の正味の活性成分含有量を表4に示す。SAE 5W-30潤滑油は、100における動的粘度が約 12.2 ± 0.3 cSt及び-30における冷間クランキングシミュレータ(CCS)粘度が約 6200 ± 300 cPとなるように配合された。本発明に係るHFRR摩耗ベンチ試験の結果を表4にまとめる。

20

【表 5 - 1】

表4 HFRR 摩耗性能

| 例 | アシル化 コポリマー | 官能性 | 潤滑油中の活性成分 処理比率(wt%) | HFRR における平均 摩耗傷径(ミクロン) |
|-----|---------------|-----|------------------------|---------------------------|
| 比較例 | -- | -- | | 180 |
| 27 | 1 | C | 0.5 | 137 |
| 28 | 1 | C | 0.28 | 135 |
| 29 | 1 | C | 0.5 | 132 |
| 30 | 1 | C | 0.28 | 147 |
| 31 | 1 | A | 0.5 | 155 |
| 32 | 1 | E | 0.5 | 146 |
| 33 | 1 | G | 0.5 | 131 |
| 34 | 1 | D | 0.5 | 164 |
| 35 | 1 | F | 0.5 | 163 |
| 36 | 2 | C | 1 | 160 |
| 37 | 3 | C | 1 | 142 |
| 38 | 4a | C | 0.2 | 173 |
| 39 | 4a | C | 0.28 | 165 |
| 40 | 4a | C | 0.35 | 141 |
| 41 | 4a | C | 0.5 | 133 |
| 42 | 4a | E | 0.5 | 171 |
| 43 | 4a | G | 0.5 | 129 |
| 44 | 4a | G | 0.28 | 152 |
| 45 | 4a | A | 0.5 | 170 |
| 46 | 4a | B | 0.5 | 142 |
| 47 | 4b | C | 0.5 | 135 |
| 48 | 4b | C | 0.28 | 152 |
| 49 | 4b | C | 0.28 | 160 |
| 50 | 4b | F | 0.5 | 173 |
| 51 | 4c | C | 0.5 | 151 |

10

20

30

40

【表 5 - 2】

| | | | | |
|----|----|---|------|-----|
| 52 | 4d | C | 0.5 | 133 |
| 53 | 4e | C | 0.5 | 135 |
| 54 | 4f | C | 0.28 | 174 |
| 55 | 4f | C | 0.5 | 144 |
| 56 | 5 | E | 0.35 | 159 |
| 57 | 5 | C | 0.35 | 159 |
| 58 | 5 | F | 0.35 | 180 |
| 59 | 4b | D | 0.28 | 180 |
| 60 | 4b | D | 0.5 | 187 |
| 61 | 6 | H | 0.28 | 139 |
| 62 | 6 | I | 0.28 | 158 |
| 63 | 6 | J | 0.28 | 154 |

10

【0107】

20

表 3 及び 4 に示すデータに基づくと、スス増粘性能は、必ずしも H F R R 摩耗性能とは合致しなかった。しかし、一般的に、プロピレンオキシドモノマーに対してより高い比率のエチレンオキシドを含むポリ(オキシアルキル)モノアミンと反応したアシル化オレフィンコポリマーは、潤滑油中でより良好な H F R R 摩耗性能を示す。通常、エチレンオキシドモノマーに対してより高い比率のプロピレンオキシドを含むポリ(オキシアルキル)モノアミンは、潤滑油中で同様の性能水準を達成するためには、より多くの官能化されたアシル化オレフィンコポリマーを必要とする。

【手続補正書】

【提出日】平成29年8月18日(2017.8.18)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

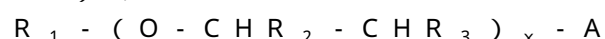
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 10wt%以上80wt%未満のエチレン及び20wt%超90wt%以下の少なくとも1種のC₃~C₂₈アルファオレフィンを含み、5,000~120,000の数平均分子量を有し、0.5~5wt%の、少なくとも1つのカルボン酸基又はその無水物基を有するエチレン性不飽和アシル化剤によりグラフト化された、油溶性エチレン-アルファオレフィンコポリマーの、

b) 式



[式中、

R₁ は 1 ~ 35 の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり、

R₂ 及び R₃ はそれぞれ独立に水素、メチル、又はエチルであり、R₂ 及び R₃ はそれぞれの - O - CHR₂ - CHR₃ - 単位において独立に選択され、

A はアミノ、-CH₂アミノ又は 1 ~ 10 の炭素原子を有する N-アルキルアミノであり、

x は 2 ~ 45 の整数である。]

のヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)モノアミンとの生成物

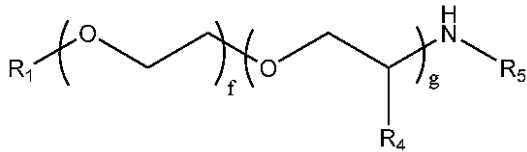
を含む、潤滑油添加剤として有用な油溶性反応生成物。

【請求項 2】

潤滑粘度の油、並びに

5,000~120,000の数平均分子量を有する、無水マレイン酸によりアシル化されたエチレン-アルファオレフィンコポリマーと、式

【化 1】



[式中、

R_1 は 1 ~ 35 の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり、

R_4 はそれぞれの繰り返し単位 g に対して独立に、水素又はメチルであり、

R_5 は水素又は 1 ~ 10 炭素原子のアルキルであり、

f 及び g は $f + g$ が 2 ~ 45 となるような整数であり、 R_4 はポリオキシアルキレン部位中にエチレンオキシドを複数有するよう選択される。]

で表されるヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)モノアミンとの反応生成物の活性物質であって、潤滑油組成物の全組成物に基づいて 0.1 ~ 2.0 wt% の量である活性物質、

を含む組成物によってディーゼルエンジンを潤滑することにより、前記ディーゼルエンジンの摩耗を改善する方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0107

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0107】

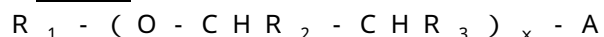
表 3 及び 4 に示すデータに基づくと、スス増粘性能は、必ずしも HFR 摩耗性能とは合致しなかった。しかし、一般的に、プロピレンオキシドモノマーに対してより高い比率のエチレンオキシドを含むポリ(オキシアルキル)モノアミンと反応したアシル化オレフィンコポリマーは、潤滑油中でより良好な HFR 摩耗性能を示す。通常、エチレンオキシドモノマーに対してより高い比率のプロピレンオキシドを含むポリ(オキシアルキル)モノアミンは、潤滑油中で同様の性能水準を達成するためには、より多くの官能化されたアシル化オレフィンコポリマーを必要とする。

本発明に包含され得る諸態様は、以下のとおりである。

[態様 1]

a) 10 wt% 以上 80 wt% 未満のエチレン及び 20 wt% 超 90 wt% 以下の少なくとも 1 種の $C_3 \sim C_{28}$ アルファオレフィンを含み、約 5,000 ~ 120,000 の数平均分子量を有し、0.5 ~ 5 wt% の、少なくとも 1 つのカルボン酸基又は無水物基を有するエチレン性不飽和アシル化剤によりグラフト化された、油溶性エチレン-アルファオレフィンコポリマーの、

b) 式



[式中、

R_1 は約 1 ~ 約 35 の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり、

R_2 及び R_3 はそれぞれ独立に水素、メチル、又はエチルであり、 R_2 及び R_3 はそれぞれの $-O - CHR_2 - CHR_3 -$ 単位において独立に選択され、

A はアミノ、 $-CH_2$ アミノ又は約 1 ~ 10 の炭素原子を有する N-アルキルアミノで

あり、

x は約 2 ~ 約 45 の整数である。]

のヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)モノアミンとの生成物を含む、潤滑油添加剤として有用な油溶性反応生成物。

[態様 2]

油溶性オレフィンコポリマーが、35 wt % 以上 60 wt % 未満のエチレン及び 40 wt % 超 65 wt % 以下の少なくとも 1 種の $C_3 \sim C_{28}$ アルファオレフィンを含む、上記態様 1 の油溶性反応生成物。

[態様 3]

油溶性エチレン - アルファオレフィンコポリマーが、45 wt % 以上 55 wt % 未満のエチレン及び 45 wt % 超 55 wt % 以下の少なくとも 1 種の $C_3 \sim C_{12}$ アルファオレフィンを含む、上記態様 2 の油溶性反応生成物。

[態様 4]

少なくとも 1 種の $C_3 \sim C_{28}$ アルファオレフィンが、 $C_3 \sim C_8$ アルファオレフィンを含む群より選択される、上記態様 3 の油溶性反応生成物。

[態様 5]

油溶性エチレン - アルファオレフィンコポリマーが、10 wt % 以上 20 wt % 未満のエチレン及び 80 wt % 超 90 wt % 以下のプロピレンを含む、上記態様 1 の油溶性反応生成物。

[態様 6]

油溶性エチレン - アルファオレフィンコポリマーが、非共役ジエン又はトリエンを更に含む、上記態様 1 の油溶性反応生成物。

[態様 7]

油溶性エチレン - アルファオレフィンコポリマーが、0.6 ~ 3 wt % の少なくとも 1 つのカルボン酸基又は無水物基を有するエチレン性不飽和アシル化剤によりグラフト化される、上記態様 1 の油溶性反応生成物。

[態様 8]

エチレン性不飽和アシル化剤が、アクリル酸、メタクリル酸、ケイヒ酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸及びイタコン酸反応剤又はそれらの混合物からなる群より選択される、上記態様 1 の油溶性反応生成物。

[態様 9]

エチレン性不飽和アシル化剤が無水マレイン酸である、上記態様 8 の油溶性反応生成物

。

[態様 10]

A が $-CH_2$ アミノである、上記態様 1 の油溶性反応生成物。

[態様 11]

ヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)モノアミン R_1 が、アルキル、アリール、アルキルアリール、アリールアルキル、及びアリールアルキルアリールからなる群より選択される、上記態様 1 の油溶性反応生成物。

[態様 12]

R_1 が 1 ~ 10 炭素原子のアルキルである、上記態様 11 の油溶性反応生成物。

[態様 13]

R_1 がメチル、エチル、プロピル及びブチルからなる群より選択される、上記態様 12 の油溶性反応生成物。

[態様 14]

R_1 がフェニル、ナフチル、アルキルナフチル、及び、アルキル、アリール、アルキルアリール、アリールアルキルから選択される 1 ~ 3 の置換基を有する置換フェニルからなる群より選択される、上記態様 11 の油溶性反応生成物。

[態様 15]

R_1 がフェニル、アルキルフェニル、ナフチル、アルキルナフチルからなる群より選択

される、上記態様 11 の油溶性反応生成物。

[態様 16]

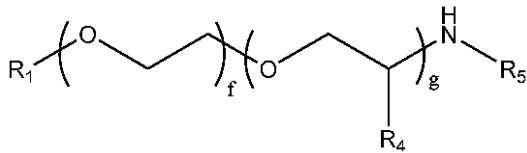
より少量の上記態様 1 から 15 までのいずれか一項及び主要量の潤滑粘度の油を含む、潤滑油組成物。

[態様 17]

潤滑粘度の油、並びに

5,000 ~ 120,000 の数平均分子量を有する、無水マレイン酸によりアシル化されたエチレン - アルファオレフィンコポリマーと、式

[化 1]



[式中、

R_1 は約 1 ~ 約 35 の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり、

R_4 はそれぞれの繰り返し単位 g に対して独立に、水素又はメチルであり、

R_5 は水素又は 1 ~ 10 炭素原子のアルキルであり、

f 及び g は $f + g$ が 2 ~ 45 となるような整数であり、 R_4 はポリオキシアルキレン部位中にエチレンオキシドを複数有するよう選択される。]

で表されるヒドロカルビル置換ポリ(オキシアルキレン)モノアミンとの反応生成物の活性物質であって、潤滑油組成物の全組成物に基づいて約 0.1 ~ 約 2.0 wt% の量である活性物質、

を含む組成物によってディーゼルエンジンを潤滑することにより、前記ディーゼルエンジンの摩耗を改善する方法。

 フロントページの続き

| (51)Int.Cl. | F I | テーマコード(参考) |
|-------------------------|---------------|------------|
| C 1 0 N 20/04 (2006.01) | C 1 0 N 20:04 | |
| C 1 0 N 30/06 (2006.01) | C 1 0 N 30:06 | |
| C 1 0 N 40/25 (2006.01) | C 1 0 N 40:25 | |

(72)発明者 パテル、プリテシュ、エイ .

アメリカ合衆国、カリフォルニア、サン ラモン、ボリンジャー キャニオン ロード 6 0 0 1

Fターム(参考) 4H104 CB06C CB09C CE19C DB01C EA03C EB08 LA03 PA42

4J100 AA02P AA03Q AA19Q BA05H BA08H BA09H BA16H BA35H BC43H CA04

CA31 DA01 HC30 HC43 HE17 JA15

【外国語明細書】

2017203170000001.pdf