

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-526564

(P2015-526564A)

(43) 公表日 平成27年9月10日(2015.9.10)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C 1 OM 145/16	(2006.01)	C 1 OM 145/16
C 1 OM 143/02	(2006.01)	C 1 OM 143/02
C 1 OM 129/34	(2006.01)	C 1 OM 129/34
C 1 OM 159/12	(2006.01)	C 1 OM 159/12
C 1 OM 149/04	(2006.01)	C 1 OM 149/04

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 34 頁) 最終頁に続く

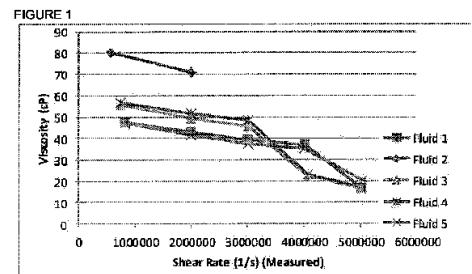
(21) 出願番号	特願2015-528522 (P2015-528522)	(71) 出願人	591131338 ザ ルブリゾル コーポレイション THE LUBRIZOL CORPOR ATION アメリカ合衆国 オハイオ 44092, ウイクリフ レークランド ブールバード 29400 29400 Lakeland Bou levard, Wickliffe, O hio 44092, United S tates of America
(86) (22) 出願日	平成25年8月14日 (2013.8.14)		
(85) 翻訳文提出日	平成27年3月9日 (2015.3.9)		
(86) 國際出願番号	PCT/US2013/054865		
(87) 國際公開番号	W02014/031402		
(87) 國際公開日	平成26年2月27日 (2014.2.27)		
(31) 優先権主張番号	61/684,876		
(32) 優先日	平成24年8月20日 (2012.8.20)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		
		(74) 代理人	100078282 弁理士 山本 秀策
		(74) 代理人	100113413 弁理士 森下 夏樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】エステル化コポリマーを含む潤滑組成物および方法

(57) 【要約】

潤滑組成物は、(A) ビニルモノマーから誘導される単位(A1)およびカルボン酸モノマーから誘導される単位(A2)を含むエステル化コポリマーであって、そのビニルモノマーがビニル脂肪族モノマーを含み、そのカルボン酸モノマーが第一級アルコールでエステル化されたエチレン性不飽和カルボン酸またはその誘導体を含む、エステル化コポリマーと；(B) 潤滑粘度の油とを含む。潤滑組成物が、許容されるかまたは改善されたHT HS、KV、せん断安定性、許容されるかまたは改善された粘度指数制御および許容されるかまたは改善された低温粘度の少なくとも1つ(または少なくとも2つまたはすべて)を有する潤滑剤を提供できることを見出した。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ドライブラインデバイスのための潤滑油における、ビニルモノマーから誘導された単位 (A1) およびカルボン酸モノマーから誘導された単位 (A2) を含むエステル化コポリマーの使用であって、該ビニルモノマーは、ビニル脂肪族モノマーを含み、該カルボン酸モノマーは、第一級アルコールでエステル化されたエチレン性不飽和カルボン酸またはその誘導体を含む、使用。

【請求項 2】

前記潤滑油の高温高せん断 (HTHS) 性能を改良するための請求項 1 に記載の使用。

【請求項 3】

温度が上昇したときに、前記潤滑油の動粘性率性能を改良するための前記請求項のいずれかに記載の使用。

【請求項 4】

せん断速度が増加したときに、前記潤滑油の動粘性率性能を改良するための前記請求項のいずれかに記載の使用。

【請求項 5】

A. ビニルモノマーから誘導される単位 (A1) およびカルボン酸モノマーから誘導される単位 (A2) を含むエステル化コポリマーであって、前記ビニルモノマーがビニル脂肪族モノマーを含み、前記カルボン酸モノマーが第一級アルコールでエステル化されたエチレン性不飽和カルボン酸またはその誘導体を含む、エステル化コポリマーと、

B. 潤滑粘度の油と

を含む潤滑組成物。

【請求項 6】

前記エステル化コポリマーが、前記組成物の 1 ~ 22 wt %、または 2 ~ 15 wt % または 3 ~ 10 wt % である、請求項 5 に記載の潤滑組成物。

【請求項 7】

前記エステル化コポリマー (A) が、少なくとも 5000、または最大で 50,000 の重量平均分子量を有する、請求項 5 に記載の潤滑組成物。

【請求項 8】

ビニルモノマーから誘導される前記単位 (A1) が、ビニル芳香族モノマーから誘導される単位をさらに含む、請求項 5 に記載の潤滑組成物。

【請求項 9】

前記ビニル脂肪族モノマーが - オレフィンを含む、請求項 5 に記載の潤滑組成物。

【請求項 10】

前記 - オレフィンが少なくとも 6 個の炭素原子を有する、請求項 9 に記載の組成物。

【請求項 11】

前記コポリマー中のビニルモノマー単位とカルボン酸モノマー単位とのモル比が、1 : 3 ~ 3 : 1 または 1 : 2 ~ 2 : 1 または 0.6 : 1 ~ 1 : 1 または 0.7 : 1 ~ 1 : 1.1 である、請求項 5 に記載の潤滑組成物。

【請求項 12】

前記エステル化コポリマーが、位またはより高位で分枝した第一級アルコールでエステル化されている、請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 13】

前記カルボン酸モノマーが無水マレイン酸を含む、請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 14】

前記エステル化コポリマー (A) が窒素含有基を含む、請求項 5 に記載の潤滑組成物。

【請求項 15】

前記カルボン酸モノマーから誘導される前記単位 (A2) の少なくともいくつかが、窒素含有化合物でのアミノ化、アミド化およびイミド化の少なくとも 1 つを施されている、請求項 5 に記載の潤滑組成物。

10

20

30

40

50

【請求項 1 6】

前記窒素含有化合物が、モルホリン、イミダゾリジノン、アミノアミド、-アラニンアルキルエステル、脂肪族アミン、芳香族アミン、脂肪族ポリアミン、芳香族ポリアミンおよびその混合物からなる群から選択されるアミン含有化合物である、請求項 1 5 に記載の潤滑組成物。

【請求項 1 7】

前記潤滑組成物が、少なくとも 9 . 3 c S t または最大で 1 2 . 5 c S t の 1 0 0 での動粘性率を有する、請求項 5 に記載の潤滑組成物。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

発明の分野

例示的な実施形態は、エステル化コポリマーおよびジエンゴムコポリマーを含む潤滑組成物に関する。この潤滑組成物は、たとえばトランスミッショングなどのドライブラインデバイスにおいて具体的な用途が見出されるが、たとえばエンジンオイルに対するクランク室の潤滑剤などの他のデバイスにおいても用いられ得る。また、この潤滑組成物の方法および使用も開示される。

20

【背景技術】

【0 0 0 2】

背景

粘度調整剤（粘度指数（V I）向上剤としても公知である）はしばしば、潤滑剤の粘度指数を改善するために潤滑油組成物に添加される。粘度調整剤は、具体的な用途に応じて、潤滑油組成物中で、例えは分散剤、清浄剤（d e t e r g e n t）、摩擦調整剤、腐食防止剤、流動点降下剤などの他の性能添加剤と合わせて基油と一緒にされる。典型的な粘度調整剤には、アルキルメタクリレートのポリマー、アルキルアクリレートのポリマー、オレフィン（エチレンとプロピレンとのコポリマーなど）のポリマー、スチレンと共にジエンのコポリマーおよび無水マレイン酸とオレフィンまたはスチレンとのコポリマーならびにそれらのエステル化誘導体が含まれる。エステル基を含む粘度調整剤は、ペンダント／グラフト化／分枝状基中にエステル官能基を取り込む傾向がある。エステル官能基は、1 ~ 4 0 個の炭素原子を有する直鎖状または分枝状アルキルアルコールから誘導することができる。こうしたポリマーの例は、米国特許第 5 , 4 3 5 , 9 2 8 号、同第 6 , 1 7 4 , 8 4 3 号、同第 6 , 4 1 9 , 7 1 4 号、同第 6 , 5 4 4 , 9 3 5 号および同第 7 , 2 5 4 , 2 4 9 号；ならびに国際出願第 0 7 / 1 3 3 9 9 9 号および同第 2 0 1 0 / 0 1 4 6 5 5 号に開示されている。

30

【0 0 0 3】

潤滑油はしばしば、高温と高せん断条件にかけられる。特定の条件下で、粘度調整剤は、作動部分によって機械的に分解され、部分的にその基油の粘度を増大させる能力を喪失する可能性がある。この分解は、潤滑剤膜厚の減少を引き起こし、次いでこれは、摩耗の加速をもたらす可能性がある。粘度調整剤のせん断安定性は、分子量が低下するにしたがって増大する傾向がある。しかし、分子量が低下するのにしたがって、粘度調整剤の増粘能力も低下する。

40

【0 0 0 4】

組成物は、たとえばドライブラインデバイスおよびエンジン内などの様々な自動車の分野における過度の摩耗に対して保護するために、最小の高温／高せん断速度（H T H S）粘度を達成するように配合してきた。高 H T H S 粘度潤滑組成物は、摩耗保護には好都合であるが、燃料の非経済性に苦しむ傾向がある。それに反して、相対的に低い H T H S 粘度を有する流体は一般に低い動粘性率（K V）も示し、これは、より薄い潤滑膜の生成

50

をもたらす。これは、燃料経済性を改善することができるが、摩耗保護に悪影響を及ぼす可能性がある。

【0005】

したがって、摩耗保護を増進させるか、または燃料効率を改善するかのいずれかのためには、HTHS/KVの比ができるだけ大きくすることが有利である。この関係で、1) KVは同じであるがより高いHTHSを有する、言い換えれば、燃料効率は同じであるが摩耗保護が改善されている潤滑油、2) HTHSは同じであるが低いKVを有する、すなわち、摩耗保護は同じであるが燃料効率が改善されている潤滑油を配合し、3) KVを低下させるが、HTHSを増大させることが可能である。

【0006】

耐久性のために良好なHTHSおよびせん断安定性を提供する潤滑組成物を提供し、同時に、低い動粘性率を提供して摩擦を減少させ、燃料経済性を改善することを合わせてたらすことが望ましい。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】米国特許第5,435,928号明細書

【特許文献2】米国特許第6,174,843号明細書

【特許文献3】米国特許第6,419,714号明細書

【特許文献4】米国特許第6,544,935号明細書

【特許文献5】米国特許第7,254,249号明細書

【特許文献6】国際出願第07/133999号

【特許文献7】国際出願第2010/014655号

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0008】

簡単な説明

例示的な実施形態の1つの態様では、潤滑組成物は、(A)ビニルモノマーから誘導される単位(A1)およびカルボン酸モノマーから誘導される単位(A2)を含むエステル化コポリマーであって、そのビニルモノマーがビニル脂肪族モノマーを含み、そのカルボン酸モノマーが第一級アルコール(直鎖状または分枝状)でエステル化されたエチレン性不飽和カルボン酸またはその誘導体を含む。

他の態様では、潤滑油において改善されたHTHS、せん断安定性および動粘性率を提供する方法は、潤滑油中でエステル化コポリマーおよび任意選択の1つまたは複数の他の性能用添加剤を用いるステップを含む。エステル化コポリマーは、ビニルモノマーから誘導される単位(A1)およびカルボン酸モノマーから誘導される単位(A2)を含む。このビニルモノマーはビニル脂肪族モノマーを含む。カルボン酸モノマーは、第一級アルコール(直鎖状または分枝状)でエステル化されたエチレン性不飽和カルボン酸またはその誘導体を含む。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】図1は、50での高せん断速度下での実施例2の液体の粘度を示すグラフである。

【0010】

【図2】図2は、100での高せん断速度下での実施例2の液体の粘度を示すグラフである。

【0011】

【図3】図3は、125での高せん断速度下での実施例2の液体の粘度を示すグラフである。

【0012】

10

20

30

40

50

【図4】図4は、150°での高せん断速度下での実施例2の液体の粘度を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0013】

詳細な説明

潤滑組成物の粘度指数(VI)を決定する方法は、ASTM D2270、「Standard Practice for Calculating Viscosity Index From Kinematic Viscosity at 40 and 100」、ASTM International, West Conshohocken, PA, DOI: 10.1520/D2270-10E01に概要が示されている手順による。

10

【0014】

動粘性率(KV)はASTM D445による。KVは、KV-100またはKV-40で表すことができる(KVは動粘性率を指し、100または40はその油の粘度が測定される摂氏温度を指す)。別段の記述のない限り、KV値はこの方法で決定され、センチストークス(cSt)で報告される。1cSt = 1mm²/s。

【0015】

潤滑組成物の高温高せん断(HTHS)粘度を決定する方法は、手順ASTM D4683-10、「Standard Test Method for Measuring Viscosity of New and Used Engine Oils at High Shear Rate and High Temperature by Tapered Bearing Simulator Viscometer at 150」、ASTM International, West Conshohocken, PAによる。この試験方法は、テーパー付きベアリングシミュレーター(TBS)粘度計と称されるやや先細になったローターおよびステーターを有する粘度計を用いて、150°および1.0·10⁶s⁻¹で油の粘度を決定する。HTHS粘度を測定するための代替方法は、テーパー付きプラグ粘度計(TPV, ASTM D4741)および高圧毛管粘度計(ASTM D5481)を含む。

20

【0016】

いくつかの用途のためには、潤滑組成物は、最大で2.6~3.6の動粘性率(KV-100)とHTHSとの比を有することができる。

30

【0017】

低温での粘度は、ASTM法D2983-09、「Standard Test Method for Low-Temperature Viscosity of Lubricants Measured by Brookfield Viscometer」に記載されているようなブルックフィールド粘度法を用いて測定することができる。SAE 75W自動車のギアオイルに対する、SAE J306「Automotive Gear Lubricant Viscosity Classification」に従って、-26°で測定された最大粘度も、150,000cPである。

40

【0018】

本発明者らは、本発明の実施形態に従うエステル化コポリマーが、許容されるかまたは改善されたHTHS、KV、せん断安定性、許容されるかまたは改善された粘度指数制御および許容されるかまたは改善された低温粘度の少なくとも1つ(または少なくとも2つまたはすべて)を有する潤滑剤を提供することを見出した。

【0019】

したがって、例示的な潤滑組成物は、(A)エステル化コポリマーおよび潤滑粘度の油を含む。エステル化コポリマーは、高温/高せん断速度(HTHS)と動粘性率(KV)との高い比を有する潤滑組成物を提供するように配合される。得られる潤滑組成物は、改善された摩耗保護を有し、同時に改善された燃料効率のための低い動粘性率を提供することができる。

50

【0020】

例示的な潤滑組成物は、たとえば、トランスミッションなどのドライブラインデバイスに対するオイルとして用途が見出される。一実施形態では、この潤滑組成物はシンクロメッシュトランスミッション流体 (synchromesh transmission fluid) (SSTF) において使用される。

【0021】

例示的な潤滑組成物は、0.1～50wt%または1.0～20wt%または1.5～10wt%の例示的な粘度調整剤、たとえば5wt%未満の粘度調整剤を含むことができる。

【0022】

例示的な実施形態の他の態様では、トランスミッションにおける本明細書で説明する潤滑組成物の使用は、そのトランスミッションに潤滑組成物を提供することを含む。

【0023】

例示的な実施形態の他の態様では、許容されるかまたは改善されたせん断安定性、許容されるかまたは改善された粘度指数制御、許容されるかまたは改善された酸化制御および許容されるかまたは改善された低温粘度の少なくとも1つ(または少なくとも2つまたは最大ですべて)を有する潤滑組成物を提供する方法は、エステル化コポリマーを有する潤滑組成物を提供することを含む。

I. 粘度調整剤 (A)

【0024】

例示的な粘度調整剤はエステル化コポリマーである。本明細書で開示する例示的なエステル化コポリマー(A)は、ビニルモノマーから誘導される単位(A1)およびエチレン性不飽和カルボン酸またはその誘導体であってよいカルボン酸モノマーから誘導される単位(A2)を含むポリマー骨格を含む。このビニルモノマーは、重合可能な芳香族および脂肪族ビニルモノマーから選択することができる。例示的な脂肪族ビニルモノマーにはオレフィンが含まれる。一例として、例示的なコポリマーは、1-ドデセンおよびカルボン酸モノマーとしての無水マレイン酸から誘導されたポリマー骨格を含むことができる。

【0025】

例示的なコポリマーにおいて、骨格の大部分(骨格中の単位の例えは少なくとも60%または少なくとも70%または少なくとも80%または少なくとも90%または少なくとも95%、たとえば70%～95%、最大で100%)は、ビニルモノマーおよびカルボン酸モノマーから誘導される。ペンダント基は、たとえば骨格上のカルボン酸モノマーから誘導される骨格単位のエステル化および/またはアミド化/イミド化により骨格にグラフト化されていてよい。

【0026】

一般に、ポリマー骨格は、各カルボン酸単位が、オレフィンなどのビニルモノマーから誘導される少なくとも1個の単位によって次のカルボン酸単位と間隔をあけられている交互の構造であってよい。例示的なエステル化コポリマーは、その骨格において、これらのモノマーから誘導される少なくとも20個の単位または少なくとも100個の単位を有することができる。一実施形態では、選択されたモノマーから誘導されるモノマー単位の骨格鎖は、10,000個以下のこうしたモノマー単位または1000個以下のこうしたモノマー単位の骨格鎖である。

【0027】

コポリマー中のビニルモノマー単位(A1)とカルボン酸モノマー単位(A2)のモル比は、たとえば1:3～3:1または1:2～2:1または0.6:1～1:1であってよい。一実施形態では、コポリマー中のモル比は約0.7:1～1:1.1である。しかし、コポリマーの調製において使用されるモル比は、コポリマーにおけるものと異なっていてよいことを理解すべきである。

【0028】

コポリマー骨格は任意選択で、本明細書で開示するビニルモノマー(A1)およびカル

10

20

30

40

50

ポン酸モノマー(A 2)以外のモノマーから誘導される単位を含む。例えば、骨格は、ビニルモノマーとカルボン酸モノマー、例えばアクリレートまたはメタクリレートの一方またはその両方と重合できる1つまたは複数のモノマーから誘導される単位を含むことができる。一実施形態では、これらの他のモノマーから誘導される単位は、コポリマーにおけるモノマー誘導単位の30モル%以下または20モル%以下または10モル%以下を構成する。例えば、骨格中の単位の1~5%は、これらの他のモノマーから形成されていてよい。

【0029】

例示的なエステル化コポリマーは、例えば、コポリマーのカルボン酸単位の、直鎖状アルコールおよび分枝状アルコール、環状もしくは非環状アルコールの1つまたは複数あるいはその組合せなどの第一級アルコールでのエステル化によって形成されたエステルペンドント基をさらに含む。

10

【0030】

例示的なエステル化コポリマーは、窒素含有基(アミノ基、アミド基および/もしくはイミド基または窒素含有塩などをさらに含むことができる。

【0031】

一実施形態では、エステル基および窒素含有基(アミノ基、アミド基および/またはイミド基など)は、0.01wt%~1.5wt% (または0.02wt%~0.75wt%または0.04wt%~0.25wt%)の窒素をエステル化コポリマーに提供するのに十分である。

20

【0032】

本明細書で使用する重量平均分子量(M_w)は、ポリスチレン標準を用いて、サイズ排除クロマトグラフィーとしても公知のゲル透過クロマトグラフィー(GPC)で測定する。一般に、重量平均分子量は、任意選択で窒素含有化合物と反応されている最終エステル化コポリマーについて測定する。エステル化前の例示的なポリマーの M_w は3000~50,000または5000~30,000または5000~25,000または10,000~17,000の範囲であってよい。エステル化前の例示的なポリマーの M_w は、約5000~10,000または12,000~18,000または9000~15,000または15,000~20,000または8000~21,000の範囲であってよく、一実施形態では、少なくとも10,000であってよい。エステル化および任意選択の窒素含有化合物との反応の後で例示的なエステル化ポリマーの M_w は、5000~50,000の範囲であってもよく、一実施形態では、5000~35,000であってよい。

30

A. 粘度調整剤のビニルモノマー単位

【0033】

エステル化コポリマー(A)は、ビニル芳香族モノマーまたはビニル脂肪族モノマーの少なくとも1つから誘導されるビニルモノマー単位(A 1)を含む。一実施形態では、ビニルモノマー単位は、ビニル脂肪族モノマーから誘導される単位を少なくとも含む。

【0034】

両方が存在する場合、骨格中のビニルモノマー単位の配置は大部分ランダムであってよく、2つのビニルモノマーの比に依存する可能性がある。

40

【0035】

例示的なビニル脂肪族モノマーは、重合可能な脂肪族モノマー、特にビニル基(-CH=CH₂)で置換された脂肪族化合物である。ビニル脂肪族モノマーの例には、C₈~C₂₀オレフィンまたはC₁₀~C₁₈オレフィンまたはC₁₀~C₁₄オレフィンなどのC₆~C₃₀オレフィンから選択されるオレフィンが含まれる。オレフィンは直鎖状であっても分枝状であってもよい。適切な直鎖状オレフィンの例には、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセンおよびその混合物が含まれる。有用なビニル脂肪族モノマーの一例は1-ドデセンである。一実施形態では、ビニル脂肪族モノマーは炭化水素であり、O、NまたはSなどのヘテロ原子を含まない。

50

実施形態では、ビニル脂肪族モノマーは オレフィンである。

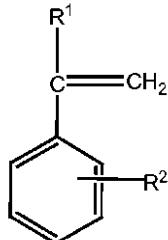
【0036】

例示的なビニル芳香族モノマーは、存在する場合、重合可能な芳香族モノマー、特にビニル基 (- C H = C H ₂) で置換された芳香族化合物である。

【0037】

適切なビニル芳香族モノマーは式 I :

【化1】



10

式 I:

(式中、R¹ および R² は独立に水素原子、1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル基またはハロゲン基を表す) に相当するものである。ビニル芳香族モノマーは、スチレン、アルキルスチレン、核アルキルスチレン (n u c l e a r a l k y l s t y r e n e)、クロロスチレン、ジクロロスチレン、ビニルナフタレンおよびこれらの混合物から選択することができる。具体的な例には、スチレン、メチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、p - t e r t - ブチルスチレン、核アルキルスチレン、例えば o - メチルスチレン、m - メチルスチレン、p - メチルスチレン、o - メチル - - メチルスチレン、m - メチル - - メチルスチレン、p - メチル - - メチルスチレン、m - イソプロピル - - メチルスチレン、p - イソプロピル - - メチルスチレン、m - イソプロピルスチレン、p - イソプロピルスチレン、ビニルナフタレンおよびその混合物が含まれる。

20

【0038】

例示的な実施形態では、A 1 のビニルモノマー単位の大部分 (ビニルモノマー単位の少なくとも 50 % またはビニルモノマー単位の少なくとも 80 % もしくは少なくとも 90 % もしくは 100 %) は、ビニル脂肪族モノマーから誘導される。

30

B. 粘度調整剤のカルボン酸単位

【0039】

例示的なエステル化コポリマー (A) のカルボン酸単位 (A 2) を形成させるのに使用される、例示的なエチレン性不飽和カルボン酸またはその誘導体は、完全にエステル化されたもの、部分的にエステル化されたものまたその混合物であってもよいモノカルボン酸もしくはジカルボン酸またはその無水物もしくは他の誘導体であってよい。部分的にエステル化されている場合、他の官能基は酸、塩またはその混合物を含むことができる。適切な塩には、アルカリ金属、アルカリ土類金属およびその混合物が含まれる。これらの塩は、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムまたはその混合物を含むことができる。

40

【0040】

コポリマーのカルボン酸単位を形成させるのに使用できる、例示的な不飽和 - - - エチレン性不飽和カルボン酸またはその誘導体には、アクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、メチレングルタル酸ならびにその無水物および混合物、ならびにその置換された同等物が含まれる。カルボン酸単位を形成させるためのモノマーの適切な例には、無水イタコン酸、無水マレイン酸、メチルマレイン酸無水物、エチルマレイン酸無水物、ジメチルマレイン酸無水物およびその混合物が含まれる。一実施形態では、カルボン酸単位には、無水マレイン酸またはその誘導体から誘導される単位が含まれる。

50

【0041】

例示的な不飽和カルボン酸またはその誘導体では、炭素-炭素二重結合は、一般にカルボキシ官能基（例えば、イタコン酸の場合、無水物またはそのエステル）の少なくとも1つに対して、1位であり、それは、1,2-ジカルボン酸、無水物またはそのエステル（例えば、マレイン酸または無水物、フマル酸またはそのエステルの場合）のカルボキシ官能基の両方に対して、1位であってよい。一実施形態では、これらの化合物のカルボキシ官能基は、最大で4個の炭素原子、例えば2個の炭素原子で隔てられることになる。

【0042】

例示的なエステル化コポリマーのカルボン酸モノマー単位を形成させるための他の適切なモノマーは米国特許公開第20090305923号に記載されている。

10

C. カルボン酸単位のエステル化のためのアルコール

【0043】

例示的なエステル化コポリマー（A）のカルボン酸単位は、第一級アルコールで完全にまたは部分的にエステル化されていてよい。そのエステル基は通常、カルボキシ含有コポリマーをアルコールと反応させることによって形成されるが、いくつかの実施形態では、特に低級アルキルエステルのために、そのエステル基を、そのコポリマーを調製するに使用されるモノマーの1つから取り込むことができる。

【0044】

本明細書で使用するのに適した第一級アルコールは、1~150個の炭素原子または4~50個、2~20個もしくは8~20個（例えば4~20個または4~16個または8~12個）の炭素原子を含むことができる。第一級アルコールは直鎖状であっても、1位または2位またはより高位での分枝状であっても、また、環状または非環状またはその組合せであってもよい。一実施形態では、本明細書で説明するエステル化コポリマーを形成させるのに、直鎖状アルコールと分枝状アルコールの混合物を使用する。1つの例示的な実施形態では、コポリマー中のカルボン酸単位の少なくとも0.1%は、1位またはより高位で分枝したアルコールでエステル化されている。

20

【0045】

一実施形態では、コポリマー中のカルボキシル基の全モル数に対して10、20または30~100モル%、あるいは30~70モル%は、アルキル基中（すなわち、エステルのアルコール誘導部分またはアルコキシ部分中）に12~19個の炭素原子を有するエステル基を含み、エステル化コポリマー中のカルボキシル基の全モル数に対して70または80~0モル%あるいは80~30モル%は、アルコール部分中に8~10個の炭素原子を有するエステル基を含む。一実施形態では、エステルは、エステル化コポリマー中のカルボキシル基のモル数に対して、少なくとも45モル%の、アルコール部分中に12~18個の炭素原子を含むエステル基を含む。任意選択の実施形態では、エステル化コポリマーは、コポリマー中のカルボキシル基の全モル数に対して最大で20モル%または0~5%もしくは1~2%の、アルコール部分中に1~6個の炭素原子を有するエステル基を有する。一実施形態では、それらの組成物は、3~7個の炭素原子を含むエステル基を実質的に含まない。

30

【0046】

一実施形態では、エステル化されているカルボン酸単位の0.1~99.89（または1~90または2~50または2.5~20または5~15）パーセントは、1位またはより高位で分枝した第一級アルコールでエステル化されており、エステル化されているカルボン酸単位の0.1~99.89（または1~90または2~50または2.5~20または5~15）パーセントは、直鎖状アルコールまたは分枝状アルコールでエステル化されており、そのカルボン酸単位の0.01~10%（または0.1%~20%または0.02%~7.5%または0.1~5%または0.1~2%未満）は、以下で説明するようなアミノ基、アミド基および/またはイミド基などの少なくとも1個の窒素含有基を有する。一例として、コポリマーのカルボン酸単位の5~15パーセントは、1位またはより高位で分枝した第一級アルコールでエステル化されており、そのカルボン酸単位の0

40

50

1 ~ 95 パーセントは、直鎖状アルコールまたは 分枝状アルコールでエステル化されており、そのカルボン酸単位の 0.1 ~ 2 % 未満は少なくとも 1 個の窒素含有基を有する。

【0047】

有用な第一級アルコールの例には、ブタノール、ヘプタノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、デカノール、ドデカノール、トリデカノール、テトラデカノール、ペントデカノール、ヘキサデカノール、ヘプタデカノール、オクタデカノールおよびその組合せが含まれる。

【0048】

他の例示的な第一級アルコールには、市販のアルコール混合物が含まれる。これらには、例えば 8 ~ 24 個の炭素原子を有するアルコールの種々の混合物を含むことができるオキソアルコールが含まれる。本明細書で有用な種々の市販アルコールのうち、1 つは 8 ~ 10 個の炭素原子を含むものであり、もう 1 つは 12 ~ 18 個の脂肪族炭素原子を含むものである。混合物中のアルコールは、例えば、オクチルアルコール、デシルアルコール、ドデシルアルコール、テトラデシルアルコール、ペントデシルアルコールおよびオクタデシルアルコールの 1 つまたは複数を含むことができる。これらのアルコール混合物のいくつかの適切な供給源は、NEODOL (登録商標) アルコール (Shell Oil Company, Houston, Tex.) という名称および ALFOL (登録商標) アルコール (Sasol, Westlake, La.) という名称のもとで販売されている工業用グレード (technical grade) アルコールならびに動物性脂肪および植物性脂肪から誘導され、例えば Henkel, Sasol および Emery から市販されている脂肪アルコールである。

【0049】

第三級アルカノールアミン、すなわち N, N-ジ- (低級アルキル) アミノアルカノールアミンは、エステル化コポリマーを調製するために使用できる他のアルコールである。その例には、N, N-ジメチルエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、5-ジエチルアミノ-2-ペントノールおよびその組合せが含まれる。

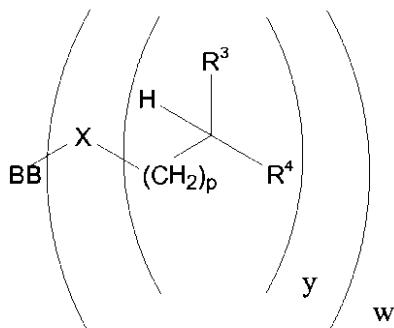
【0050】

位またはより高位で分枝している例示的な第一級アルコールは、ゲルベ (Guerbet) アルコールを含むことができる。ゲルベアルコールの調製方法は、米国特許第 4,767,815 号 (5 欄、39 行 ~ 6 欄、32 行を参照されたい) に開示されている。

【0051】

位またはより高位で分枝した第一級アルコールを、式 II :

【化 2】



式 II

(式中、

(BB) は、カルボン酸モノマー単位およびビニルモノマー単位から誘導されるコポリマー骨格、すなわち、カルボキシル基を含まない炭素骨格であり；

X は、(i) 炭素および少なくとも 1 個の酸素もしくは窒素原子を含むか、または (ii) コポリマー骨格と () y 中に含まれる分枝状ヒドロカルビル基を連結する 1 ~ 5 個

10

20

20

30

40

50

の炭素原子を有するアルキレン基（一般に - C H ₂ - ）であるかのいずれかの官能基であり；

w は、2 ~ 2000 または 2 ~ 500 または 5 ~ 250 の範囲であってよい、コポリマー骨格と結合しているペンドント基の数であり；

y は 0、1、2 または 3 であり、ただし、ペンドント基の少なくとも 1 モル% において y はゼロではなく；ただし、y が 0 である場合、X は、X の原子価を満足させるのに十分な様式で末端基と結合しており、その末端基は、水素、アルキル、アリール、金属（一般にエステル反応の中和の際に導入される。適切な金属には、カルシウム、マグネシウム、バリウム、亜鉛、ナトリウム、カリウムまたはリチウムが含まれる）またはアンモニウムカチオンおよびその混合物から選択され；

10

p は 1 ~ 15（または 1 ~ 8 または 1 ~ 4）の範囲の整数であり；

R ³ および R ⁴ は独立に直鎖状または分枝状ヒドロカルビル基であり、R ³ および R ⁴ の中に存在する炭素原子の合計数は少なくとも 12（または少なくとも 16 または少なくとも 18 または少なくとも 20）である）

の () _w 内で表されるようなペンドント基を提供するために使用することができる。

【0052】

異なる実施形態では、ペンドント基を有するコポリマーは、ペンドント基の総数のパーセンテージで表して、0.10% ~ 100% または 0.5% ~ 20% または 0.75% ~ 10% の、式 II の () _y 内の基で示される分枝状ヒドロカルビル基を含むことができる。式 II のペンドント基を、「位またはより高位で分枝した第一級アルコール」という語句により、上記に定義されているようなエステル基を定義するために使用することができる。

20

【0053】

異なる実施形態では、上記式 II 中の X で定義される官能基は、- CO ₂ - 、- C (O) N = または - (C H ₂) _v -（v は 1 ~ 20 または 1 ~ 10 または 1 ~ 2 の範囲の整数である）の少なくとも 1 つを含むことができる。

【0054】

一実施形態では、X は、- エチレン性不飽和ジカルボン酸またはその誘導体から誘導される。適切なカルボン酸またはその誘導体の例は、無水マレイン酸、マレイン酸、（メタ）アクリル酸、無水イタコン酸またはイタコン酸を含むことができる。一実施形態では、エチレン性不飽和カルボン酸またはその誘導体は、無水マレイン酸およびマレイン酸の少なくとも 1 つであってよい。

30

【0055】

一実施形態では、X は、コポリマー骨格と分枝状ヒドロカルビル基を連結しているアルキレン基以外のものである。

【0056】

異なる実施形態では、ペンドント基は、エステル化、アミド化またはイミド化された官能基であってよい。

【0057】

式 II 中の R ³ および R ⁴ のための適切な基の例には：C _{1~5} ~ _{1~6} ポリメチレン基を含むアルキル基、例えば 2 - C _{1~1~5} アルキル - ヘキサデシル基（例えば、2 - オクチルヘキサデシル）および 2 - アルキル - オクタデシル基（例えば、2 - エチルオクタデシル、2 - テトラデシル - オクタデシルおよび 2 - ヘキサデシルオクタデシル）；C _{1~3~1~4} ポリメチレン基を含むアルキル基、例えば 1 - C _{1~1~5} アルキル - テトラデシル基（例えば、2 - ヘキシルテトラデシル、2 - デシルテトラデシルおよび 2 - ウンデシルトリデシル）および 2 - C _{1~1~5} アルキル - ヘキサデシル基（例えば、2 - エチル - ヘキサデシルおよび 2 - ドデシルヘキサデシル）；C _{1~0~1~2} ポリメチレン基を含むアルキル基、例えば 2 - C _{1~1~5} アルキル - ドデシル基（例えば、2 - オクチルドデシル）および 2 - C _{1~1~5} アルキル - ドデシル基（2 - ヘキシルドデシルおよび 2 - オクチルドデシル）、2 - C _{1~1~5} アルキル - テトラデシル基（例えば、2 - ヘキシルテトラデシ

40

50

ルおよび 2 - デシルテトラデシル) ; C₆ ~₉ ポリメチレン基を含むアルキル基、例えば 2 - C₁ ~₁₅ アルキル - デシル基 (例えば、2 - オクチルデシル) および 2 , 4 - ジ - C₁ ~₁₅ アルキル - デシル基 (例えば、2 - エチル - 4 - ブチル - デシル) ; C₁ ~₅ ポリメチレン基を含むアルキル基、例えば 2 - (3 - メチルヘキシル) - 7 - メチル - デシルおよび 2 - (1 , 4 , 4 - トリメチルブチル) - 5 , 7 , 7 - トリメチル - オクチル基; ならびに 2 つ以上の分枝状アルキル基の混合物、例えばプロピレンオリゴマー (六量体 ~ 十一量体) 、エチレン / プロピレン (モル比 16 : 1 ~ 1 : 11) オリゴマー、イソブテンオリゴマー (五量体 ~ 八量体) および C₅ ~₁₇ - オレフィンオリゴマー (二量体 ~ 六量体) に対応するオキソアルコールのアルキル残基が含まれる。

【0058】

式 I I 中のペンドント基は、R³ および R⁴ 上に 12 ~ 60 個または 14 ~ 50 個または 16 ~ 40 個または 18 ~ 40 個または 20 ~ 36 個の範囲の合計数の炭素原子を含むことができる。

【0059】

R³ および R⁴ のそれぞれは、個別に、5 ~ 25 個または 8 ~ 32 個または 10 ~ 18 個のメチレン炭素原子を含むことができる。一実施形態では、各 R³ および R⁴ 基上の炭素原子の数は 10 ~ 24 個であってよい。

【0060】

異なる実施形態では、位またはより高位で分枝した第一級アルコールは、少なくとも 12 個 (または少なくとも 16 個または少なくとも 18 個または少なくとも 20 個) の炭素原子を有することができる。炭素原子の数は少なくとも 12 ~ 60 または少なくとも 16 ~ 30 の範囲であってよい。

【0061】

適切な位またはより高位で分枝した第一級アルコールの例には、2 - エチルヘキサノール、2 - ブチルオクタノール、2 - ヘキシルデカノール、2 - オクチルドデカノール、2 - デシルテトラデカノールおよびその混合物が含まれる。

D. 粘度調整剤の窒素含有基

【0062】

例示的なエステル化コポリマー (A) は、窒素含有基、例えばアミノ基、アミド基および / またはイミド基を含む。窒素含有基は、共重合の間に取り込むことができる窒素含有化合物か、あるいは塩、アミド、イミドまたはその混合物を形成するためのアミンなどの (塩を形成するカルボン酸単位との反応によって) 誘導することができる。

【0063】

コポリマー中に取り込むことができる適切な窒素含有化合物の例には、N , N - ジメチルアクリルアミド、N - ビニルカーボンアミド (N - v i n y l c a r b o n a m i d e) 、例えば N - ビニル - ホルムアミド、N - ビニルアセトアミド、N - ビニルプロピオニアミド、N - ビニルヒドロキシアセトアミド、ビニルピリジン、N - ビニルイミダゾール、N - ビニルピロリジノン、N - ビニルカプロラクタム、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノブチルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、ジメチルアミノエチルアクリルアミドおよびその混合物が含まれる。

【0064】

コポリマーは、典型的にはコポリマー骨格をキャッピングするために、エステル化コポリマー骨格と反応できる窒素含有基を含むことができる。このキャッピングは、エステル基、アミド基、イミド基および / またはアミン基を有するコポリマーをもたらすことができる。

【0065】

窒素含有基は、第一級または第二級アミン、例えば脂肪族アミン、芳香族アミン、脂肪族ポリアミン、芳香族ポリアミン、多環芳香族 (p o l y a r o m a t i c) ポリアミン

10

20

30

40

50

またはその組合せから誘導することができる。

【0066】

一実施形態では、窒素含有基は、脂肪族アミン、例えばC1～C30またはC1～C24脂肪族アミンから誘導することができる。適切な脂肪族アミンの例には、直鎖状であっても環状であってもよい脂肪族モノアミンおよびジアミンが含まれる。適切な第一級アミンの例には、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、テトラデシルアミン、ヘキサデシルアミン オクタデシルアミン、オレイルアミン、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およびジブチルアミノエチルアミンが含まれる。適切な第二級アミンの例には、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブロピルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘブチルアミン、メチルエチルアミン、エチルブチルアミン、ジエチルヘキシルアミンおよびエチルアミルアミンが含まれる。第二級アミンは、環状アミン、例えばアミノエチルモルホリン、アミノプロピルモルホリン、1-(2-アミノエチル)ピロリドン、ピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピペリジン、ピペラジンおよびモルホリンであってよい。適切な脂肪族ポリアミンの例には、テトラエチレンペニタミン、ペニタエチレンヘキサミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンおよびポリエチレンイミンが含まれる。

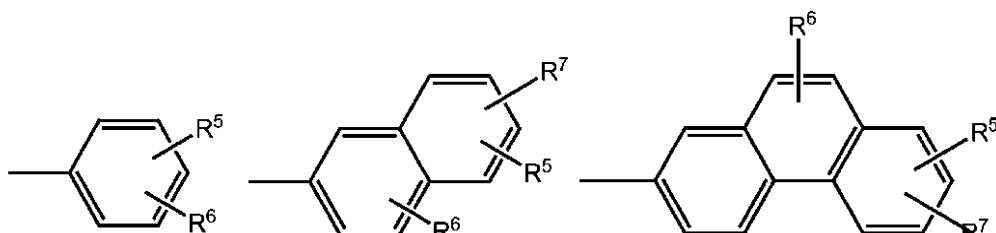
10

【0067】

他の実施形態では、窒素含有基を、芳香族であるアミンから誘導することができる。芳香族アミンには、一般構造NH₂-ArまたはT-NH-Arで表すことができるものが含まれる。ここで、Tはアルキルまたは芳香族であってよく、Arは窒素含有芳香族基を含む芳香族基であり、Ar基は以下の構造：

20

【化3】



30

のいずれかならびに多重の非縮合または結合芳香族環を含む。これらの構造および関連する構造において、R⁵、R⁶およびR⁷は、本明細書で開示する他の基の中でとりわけ、-H、-C_{1～18}アルキル基、ニトロ基、-NH-Ar、-N=N-Ar、-NH-CO-Ar、-OOC-Ar、-OOC-C_{1～18}アルキル、-COO-C_{1～18}アルキル、-OH、-O-(CH₂CH₂-O)_nC_{1～18}アルキル基および-O-(CH₂CH₂O)_nAr (nは0～10である)から独立に選択することができる。

【0068】

例示的な芳香族アミンには、芳香族環構造の炭素原子がアミノ窒素と直接結合しているアミンが含まれる。芳香族アミンはモノアミンであってもポリアミンであってもよい。その芳香族環は単核芳香族環（すなわち、ベンゼンから誘導されるもの）であってよいが、縮合芳香族環、特にナフタレンから誘導されるものを含むことができる。芳香族アミンの例には、アニリン、N-アルキルアニリン、例えばN-メチルアニリンおよびN-ブチルアニリン、ジ-(パラ-メチルフェニル)アミン、4-アミノジフェニルアミン、N,N-ジメチルフェニレンジアミン、ナフチルアミン、4-(4-ニトロフェニル-アゾ)アニリン（ディスパースオレンジ3）、スルファメタジン、4-フェノキシアニリン、3-ニトロアニリン、4-アミノアセトアニリド（N-(4-アミノフェニル)アセトアミド）、4-アミノ-2-ヒドロキシ-安息香酸フェニルエステル（フェニルアミノサリチレート）、N-(4-アミノ-フェニル)-ベンズアミド、種々のベンジルアミン、例え

40

50

ば 2,5-ジメトキシベンジルアミン、4-フェニルアゾアニリンならびにこれらの組合せおよび置換バージョンが含まれる。他の例には、パラ-エトキシアニリン、パラ-ドデシルアニリン、シクロヘキシル置換ナフチルアミンおよびチエニル置換アニリンが含まれる。他の適切な芳香族アミンの例には、アミノ置換芳香族化合物ならびにそのアミン窒素が芳香族環の一部であるアミン、例えば3-アミノキノリン、5-アミノキノリンおよび8-アミノキノリンが含まれる。芳香族環と直接結合している1つの第二級アミノ基およびイミダゾール環と結合している第一級アミノ基を含む、芳香族アミン、例えば2-アミノベンゾイミダゾールも含まれる。他のアミンには、N-(4-アニリノフェニル)-3-アミノブタンアミドならびに3-アミノプロピルイミダゾールおよび2,5-ジメトキシベンジルアミンが含まれる。

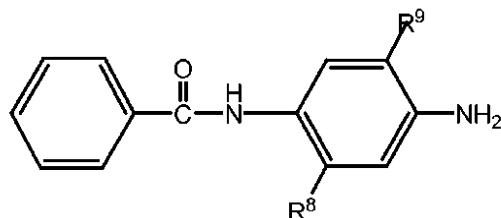
10

【0069】

追加的な芳香族アミンおよび関連する化合物は米国特許第6,107,257号および同第6,107,258号に開示されている。これらの例には、アミノカルバゾール、ベンゾイミダゾール、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、アミノピリミジン、メルカプトトリアゾール、アミノフェノチアジン、アミノピリジン、アミノピラジン、アミノピリミジン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、アミノチアジアゾール、アミノチオチアジアゾールおよびアミノベンゾトリアゾールが含まれる。他の適切なアミンには、3-アミノ-N-(4-アニリノフェニル)-N-イソプロピルブタンアミドおよびN-(4-アニリノフェニル)-3-{(3-アミノプロピル)-(ココアルキル)アミノ}ブタンアミドが含まれる。使用できる他の芳香族アミンには、例えばアミド構造で連結された複数の芳香族環を含む種々の芳香族アミン染料中間体が含まれる。例には、一般構造：

20

【化4】



30

(式中、R⁸およびR⁹は独立に、アルキル基またはアルコキシ基、例えばメチル、メトキシまたはエトキシである)

の物質およびその異性体変形体が含まれる。

【0070】

一例では、R⁸とR⁹はどちらも-OCH₃であり、この物質はファーストブルーRR[CAS# 6268-05-9]として公知である。他の例では、R⁹が-OCH₃であり、R⁸が-CH₃であり、この物質はファーストバイオレットB [99-21-8]として公知である。R⁸とR⁹がどちらもエトキシである場合、この物質はファーストブルーBB [120-00-3]として公知である。米国特許第5,744,429号は、本明細書で有用な他の芳香族アミン化合物、特にアミノアルキルフェノチアジンを開示している。米国特許公開第20030030033号に開示されているものなどのN-芳香族置換酸アミド化合物も本明細書で使用することができる。適切な芳香族アミンには、アミン窒素が芳香族カルボン酸化合物上の置換基である、すなわち、その窒素が芳香族環内でsp²混成化されていないものが含まれる。

40

【0071】

芳香族アミンは、ペンドントカルボニル含有基と縮合可能なN-H基を有することができる。特定の芳香族アミンは、酸化防止剤として通常使用される。これらの例は、アルキル化ジフェニルアミン、例えばノニルジフェニルアミンおよびジノニルジフェニルアミンである。これらの物質がポリマー鎖のカルボン酸官能基と縮合することになる範囲内において、これらも本明細書での使用に適している。しかし、そのアミン窒素と結合している

50

2つの芳香族基はその反応性を低下させると考えられる。したがって、適切なアミンには、第一級窒素原子(-NH₂)、またはそのヒドロカルビル置換基の1つが相対的に短鎖であるアルキル基、例えばメチルである第二級窒素原子を有するものが含まれる。そうした芳香族アミンの中には、4-フェニルアゾアニリン、4-アミノジフェニルアミン(ADPA)、2-アミノベンゾイミダゾールおよびN,N-ジメチルフェニレンジアミンがある。これらおよび他の芳香族アミンのいくつかは、分散性および他の特性に加えて、そのコポリマーに酸化防止性能も付与することができる。

【0072】

一実施形態では、コポリマーのアミン成分は、コポリマーのカルボン酸官能基と縮合できる少なくとも2つのN-H基を有するアミンをさらに含む。この物質を、カルボン酸官能基を含むコポリマーの2つと一緒に連結させることで用いることができる。以下「連結アミン」と称することとする。より高分子量の物質は改善された性能を提供することができる。連結アミンは脂肪族アミンであっても芳香族アミンであってもよく；芳香族アミンである場合、それは、上記の芳香族アミンに加えるものでありかつそれとは別個の要素であると考えられ、これは、コポリマー鎖の過度の架橋を回避するために、ただ1つの縮合可能かまたは反応性のN-H基を一般に有することになる。こうした連結アミンの例には、3つ以上の芳香族環を有する芳香族アミン、例えば、2011年11月24日公開のLubrizol CorporationのWO2011146692の例では段落[0068]～[0080]に開示されているホルムアルデヒド結合ADPAまたは同様のタイプの芳香族アミンが含まれる。連結アミンの他の例は、エチレンジアミン、フェニレンジアミンおよび2,4-ジアミノトルエンを含むことができ；その他には、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンおよび他の- -ポリメチレンジアミンが含まれる。こうした連結アミン上の反応性官能基の量は、望むなら、化学量論量より少ない量のヒドロカルビル置換コハク酸無水物などのプロッキング物質と反応させることによって低減することができる。

【0073】

一実施形態では、そのアミンには、コポリマー骨格と直接反応することができる窒素含有化合物が含まれる。適切なアミンの例には、N-p-ジフェニルアミン、4-アニリノフェニルメタクリルアミド、4-アニリノフェニルマレイミド、4-アニリノフェニルイタコンアミド、4-ヒドロキシジフェニルアミンのアクリレートエステルおよびメタクリレートエステルならびにp-アミノジフェニルアミンまたはp-アルキルアミノジフェニルアミンとグリシジルメタクリレートとの反応生成物が含まれる。

【0074】

一実施形態では、例示的なコポリマーは酸化制御を提供する。一般に、酸化制御を有するコポリマーは、モルホリン、ピロリジノン、イミダゾリジノン、アミノアミド(アセトアミドなど)、-アラニンアルキルエステルおよびその混合物などのアミン含有化合物の組み込まれた残基を含む。適切な窒素含有化合物の例には、3-モルホリン-4-イル-プロピルアミン、3-モルホリン-4-イル-エチルアミン、-アラニンアルキルエステル(一般にアルキルエステルは1～30個または6～20個の炭素原子を有する)またはその混合物が含まれる。

【0075】

一実施形態では、イミダゾリジノン、環状カルバメートまたはピロリジノンをベースとした化合物は、一般構造：

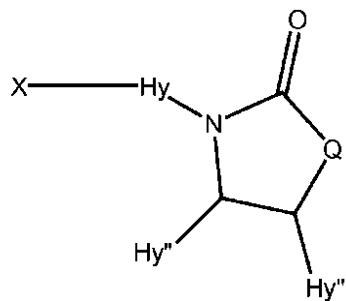
10

20

30

40

【化5】



10

(式中、

X = - OH または NH₂ であり；Hy'' は水素またはヒドロカルビル基（典型的にはアルキルまたはC₁ ~ 4 - アルキルまたはC₂ - アルキル）であり；Hy はヒドロカルビレン基（典型的にはアルキレンまたはC₁ ~ 4 - アルキレンまたはC₂ - アルキレン）であり；Q = > NH、> NR、> CH₂、> CHR、> CR₂ または - O -（典型的には > NH または > NR）であり、R は C₁ ~ 4 アルキルである）

20

の化合物から誘導することができる。

【0076】

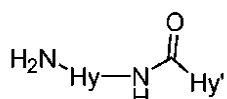
—実施形態では、イミダゾリジノンには、1 - (2 - アミノ - エチル) - イミダゾリジン - 2 - オン（アミノエチルエチレン尿素とも称される）、1 - (3 - アミノ - プロピル) - イミダゾリジン - 2 - オン、1 - (2 - ヒドロキシ - エチル) - イミダゾリジン - 2 - オン、1 - (3 - アミノ - プロピル) - ピロリジン - 2 - オン、1 - (3 - アミノ - エチル) - ピロリジン - 2 - オンまたはその混合物が含まれる。

【0077】

—実施形態では、そのアミドは一般構造：

【化6】

30



(式中、Hy はヒドロカルビレン基（典型的にはアルキレンまたはC₁ ~ 4 - アルキレンまたはC₂ - アルキレン）であり；Hy' はヒドロカルビル基（典型的にはアルキルまたはC₁ ~ 4 - またはメチル）である）で表すことができる。

【0078】

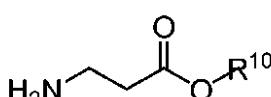
適切なアミドの例には、N - (2 - アミノ - エチル) - アセトアミドまたはN - (2 - アミノ - プロピル) - アセトアミドが含まれる。

40

【0079】

—実施形態では、 - アラニンアルキルエステルは一般構造：

【化7】



(式中、R¹⁰ は 1 ~ 30 個または 6 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル基である）で表すことができる。

【0080】

50

適切な -アラニンアルキルエステルの例には、 -アラニンオクチルエステル、 -アラニンデシルエステル、 -アラニン2-エチルヘキシルエステル、 -アラニンドデシルエステル、 -アラニンテトラデシルエステルまたは -アラニンヘキサデシルエステルが含まれる。

【0081】

一実施形態では、このコポリマーを、1-(2-アミノ-エチル)-イミダゾリジン-2-オン、4-(3-アミノプロピル)モルホリン、3-(ジメチルアミノ)-1-プロピルアミン、N-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-(3-アミノプロピル)-2-ピロリジノン、アミノエチルアセトアミド、 -アラニンメチルエステル、1-(3-アミノプロピル)イミダゾールおよびその混合物からなる群から選択されるアミンと反応させることができる。

10

【0082】

一実施形態では、コポリマーを、モルホリン、イミダゾリジノンおよびその混合物から選択されるアミン含有化合物と反応させることができる。一実施形態では、この窒素含有化合物は、1-(2-アミノエチル)イミダゾリジノン、4-(3-アミノプロピル)モルホリン、3-(ジメチルアミノ)-1-プロピルアミン、N-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-(3-アミノプロピル)-2-ピロリジノン、アミノエチルアセトアミド、 -アラニンメチルエステル、1-(3-アミノプロピル)イミダゾールおよびその組合せから選択される。

20

【0083】

エステル基および/または窒素含有基は、0.01wt%~1.5wt% (または0.02wt%~0.75wt%または0.04wt%~0.25wt%) の窒素をコポリマーに提供するのに十分であり得る。

E. エステル化コポリマー(A)の形成

【0084】

エステル化コポリマー(A)は：

(1)(i) ビニルモノマーと(iii), -エチレン性不飽和ジカルボン酸またはその誘導体を含むカルボン酸モノマーを反応させてコポリマー骨格を形成させるステップであって、そのカルボン酸モノマーが任意選択でエステル基を有する、ステップと、

30

(2) 任意選択で、ステップ(1)のコポリマー骨格をエステル化してエステル化コポリマーを形成するステップと、

(3) 任意選択で、ステップ(1)または(2)のコポリマーを、少なくとも0.01wt%窒素を有するエステル化コポリマーを提供する量の窒素含有化合物と反応させ；それによって、得られるコポリマー(A)を(1)、(2)および(3)の少なくとも1つにおいてエステル化するステップ

を含む方法によって形成させることができる。

1. コポリマー骨格の形成

【0085】

エステル化コポリマー(A)のコポリマー骨格は、任意選択で、フリーラジカル開始剤、溶媒またはその混合物の存在下で調製することができる。開始剤の量を変えれば、例示的なコポリマーの数平均分子量および他の特性を変えることができるが理解される。

40

【0086】

コポリマー骨格は、カルボン酸モノマーをビニルモノマーと反応させることによって調製することができる。

【0087】

溶媒は液状の有機希釈剤であってよい。一般に、溶媒は、所要反応温度を提供するのに十分高い沸点を有する。例示的な希釈剤には、トルエン、t-ブチルベンゼン、ベンゼン、キシレン、クロロベンゼン、125超で沸騰する種々の石油留分およびその混合物が含まれる。

【0088】

50

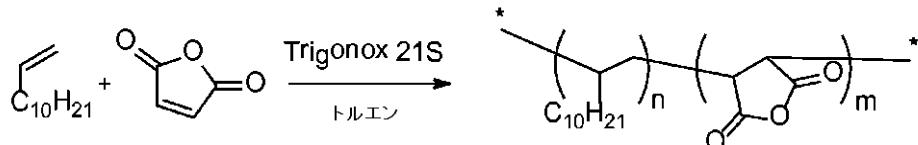
フリーラジカル開始剤は、熱的に分解してフリーラジカルを提供する1つまたは複数のペルオキシ化合物、例えば過酸化物、ヒドロペルオキシドおよびアゾ化合物を含むことができる。他の適切な例は、J. BrandrupおよびE. H. Immergut編、「Polymer Handbook」、第2版、John Wiley and Sons、New York(1975年)、II-1~II-40頁に記載されている。フリーラジカル開始剤の例には、フリーラジカル生成試薬から誘導されるものが含まれ、その例には、過酸化ベンゾイル、t-ブチルペルベンゾエート、t-ブチルメタクロロペルベンゾエート、t-ブチルペルオキサイド、sec-ブチルペルオキシジカーボネート、アゾビスイソブチロニトリル、t-ブチルペルオキサイド、t-ブチルヒドロペルオキシド、t-アミルペルオキサイド、クミルペルオキサイド、t-ブチルペルオクトエート、t-ブチル-m-クロロペルベンゾエート、アゾビスイソバレロニトリルおよびその混合物が含まれる。一実施形態では、そのフリーラジカル生成試薬は、t-ブチルペルオキサイド、t-ブチルヒドロペルオキシド、t-アミルペルオキサイド、クミルペルオキサイド、t-ブチルペルオクトエート、t-ブチル-m-クロロペルベンゾエート、アゾビスイソバレロニトリルまたはその混合物である。市販のフリーラジカル開始剤には、Akzo Nobelから商標名Trigonox(登録商標)-21のもとで販売されている化合物のクラスが含まれる。

【 0 0 8 9 】

例示的な骨格ポリマーは以下のようにして形成させることができる： オレフィンを、 ラジカル開始剤の存在下、 任意選択で溶媒の存在下で無水マレイン酸と反応させる。 トルエンなどの溶媒を使用して、 モノマー濃度の希釀およびベンジルプロトンへの連鎖移動によって、 骨格長さを短くすることができる。 スキーム 1 は、 オレフィンが 1 - ドデセンであり、 開始剤が *tert* - プチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエート (Akzo Nobel より、 商標名 Trigono x 21S のもとで販売されている) であり、 溶媒がトルエンである一例を示す。

【化 8 】

スキーム 1:



(式中、コポリマーの各セグメント(2つの星印で示されている)において、nおよびmは独立に、少なくとも1、例えば1~10または1~5または1~3の整数である)理解されるように、得られる骨格コポリマーはnおよびmのランダムな変動を有していてよい。

[0 0 9 0]

従来のフリーラジカル重合技術による、トルエン中の1-ドデセンと無水マレイン酸との共重合によって低分子量コポリマーが得られる。

2. ヨポリマー-骨格のエステル化

(0 0 9 1)

例示的なコポリマー骨格のエステル化（またはエステル交換。そのコポリマー骨格がエステル基をすでに含み、異なったタイプのものを望む場合）は、エステル化を実行するのに典型的な条件下で、上記のコポリマーのいずれかと1つまたは複数の所望アルコールおよび／またはアルコキシレートとを加熱することによって実行することができる。そうした条件は、例えば少なくとも80、例えば最大で150またはそれより高い温度を含む。ただし、その温度は、反応混合物またはその生成物の任意の成分の最も低い分解温度より低く維持されるものとする。水または低級アルコールは通常、エステル化の進行とともに除去される。これらの条件は、任意選択で、実質的に不活性の通常液状である有機溶媒または希釀剤、例えば鉛油、トルエン、ベンゼン、キシレンなど、ならびにエステル化

触媒、例えばトルエンスルホン酸、硫酸、塩化アルミニウム、三フッ化ホウ素 - トリエチルアミン、メタンスルホン酸、トリフルオロ - メタンスルホン酸、塩酸、硫酸アンモニウムおよびリン酸の1つまたは複数の使用を含むことができる。エステル化の実行のさらなる詳細は、米国特許第6,544,935号、11欄に見ることができる。

【0092】

一実施形態では、コポリマーのカルボキシ官能基の少なくとも2%または少なくとも5%または特定の実施形態では10%~20%がエステル基に転換されないまま残留する。これらの大部分は続いて窒素含有基へ転換されることになる。カルボキシ官能基の完全なエステル化のための化学量論的必要量を超える過剰なアルコールおよび/またはアルコキシレートを、エステル化プロセスで使用することができる。ただし、ポリマーのエステル含量は適切な範囲、例えば90~99%の範囲に留まるものとする。例示的な潤滑組成物では、そうしたアルコールおよびアルコキシレートは、例えば希釈剤または溶媒として機能することができるため、過剰なアルコールおよびアルコキシレートまたは未反応のアルコールおよびアルコキシレートは除去する必要はない。同様に、潤滑組成物において、それらが希釈剤または溶媒として同様に機能することができるため、任意選択の反応媒体、例えばトルエンも除去する必要はない。他の実施形態では、未反応のアルコール、アルコキシレートおよび希釈剤は、蒸留などの周知の技術で除去される。

10

3. コポリマー骨格上での窒素含有基の形成

【0093】

窒素含有化合物は、(i)溶媒を用いた溶液中か、または、(ii)溶媒の存在下もしくは非存在下での反応性押出条件(*reactive extrusion condition*)下のいずれかで、アミンまたは他の窒素含有官能基をコポリマー骨格上へグラフト化することによって、コポリマー骨格上へ直接反応させることができる。アミン官能性モノマーは、多くの仕方でコポリマー骨格上へグラフト化することができる。他の実施形態では、グラフト化は、フリーラジカル開始剤によって、溶液中または固体形態で実施される。溶液グラフト化は、グラフト化コポリマーを生成するための周知の方法である。こうしたプロセスでは、試薬は、ニートで、または適切な溶媒中の溶液として導入される。次いで所望のコポリマー生成物を、適切な精製ステップにより、反応溶媒および/または不純物から分離することができる。

20

【0094】

一実施形態では、窒素含有化合物を、溶媒、例えばベンゼン、t-ブチルベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサンまたはその組合せなどの有機溶媒などの溶媒中での、コポリマーのフリーラジカル触媒グラフト化によって、コポリマー骨格上へ直接反応させることができる。反応は、100~250または120~230または160~200の範囲、例えば160超の高温で、当初の全油溶液に対して例えば1~50または5~40wt%のコポリマーを含む鉱物性の潤滑油溶液などの溶媒中で、および任意選択で不活性環境下で実施することができる。

30

【0095】

一実施形態では、そのアミンは、1つより多くの窒素をもつことができ、カルボン酸モノマー誘導基と反応するアミンと結合しているR基が、任意選択でヒドロカルビル基で置換された少なくとも1個の窒素原子を含むような、脂肪族アミンおよび芳香族アミンから選択することができる。ヒドロカルビル基は、脂肪族、芳香族、環状および非環状のヒドロカルビル基から選択することができる。そのアミンとして、以下の: 1-(2-アミノ-エチル)-イミダゾリジン-2-オン、4-(3-アミノプロピル)モルホリン、3-(ジメチルアミノ)-1-プロピルアミン、N-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-(3-アミノプロピル)-2-ピロリジノン、アミノエチルアセトアミド、-アラニンメチルエステルおよび1-(3-アミノプロピル)イミダゾールの1つまたは複数を使用することができる。

40

【0096】

他の実施形態では、窒素含有化合物は、窒素含有モノマーが骨格中に取り込まれるよう

50

に、ビニルモノマーおよびカルボン酸モノマーの両方と重合できるモノマーであってよい。例えば、フリーラジカル触媒反応が用いられる。

【0097】

I I . 潤滑組成物

【0098】

本発明の1つの態様による潤滑油組成物は、エステル化コポリマー、潤滑粘度の油（すなわち「基油」）および任意選択で他の性能添加剤、例えば他の粘度調整剤、分散剤、清浄剤、極圧添加剤（extreme pressure agent）、摩耗防止剤、耐スカッフィング剤、流動点降下剤、腐食防止剤などを含む。

【0099】

潤滑組成物は、潤滑粘度の油を、その少量成分または主要成分として、潤滑組成物の少なくとも5wt%または少なくとも20wt%または少なくとも30wt%または少なくとも40wt%または少なくとも60wt%含むことができる。

【0100】

一実施形態では、エステル化コポリマー（A）は、潤滑組成物の少なくとも0.1wt%または少なくとも1wt%、または最大で10wt%または最大で5wt%である。

【0101】

潤滑組成物中の基油（C）は、例えば10～95wt%または20～80wt%であってよい。他の性能添加剤（粘度調整剤（A）およびジエンゴムコポリマー（B）以外）は、例えば潤滑組成物の0.2～40wt%または0.5～5wt%であってよい。

【0102】

例示的な潤滑組成物は、少なくとも1wt%の例示的な粘度調整剤および任意選択で1wt%未満の流動点降下剤および任意選択で1つまたは複数の性能添加剤を含む。

I I I . 潤滑粘度の油

【0103】

適切な潤滑粘度の油（C）には、天然および合成油、水素化分解、水素化および水素化仕上げ（hydrofinishing）することによって誘導された油、未精製油、精製油および再精製油ならびにその混合物が含まれる。

【0104】

未精製油は、一般にさらなる精製処理を用いない（またはほとんど用いない）で天然または合成供給源から直接得られるものである。

【0105】

精製油は、それらが、1つまたは複数の特性を改善するために1つまたは複数の精製ステップでさらに処理されていること以外は、未精製油と同様である。精製技術は当該分野で公知であり、それらには、溶媒抽出、二次蒸留、酸または塩基抽出、ろ過、パーコレーションなどが含まれる。

【0106】

再精製油は、再生油または再処理油としても公知であり、精製油を得るために用いられるものと同様のプロセスによって得られ、しばしば、使用済み添加剤および油分解生成物の除去を対象とした技術で追加的に処理される。

【0107】

潤滑粘度の油として有用な天然油には、動物油もしくは植物油（例えば、ヒマシ油またはラード油）、液状の石油などの鉱物性潤滑油、およびパラフィン型、ナフテン型もしくは混合パラフィン-ナフテン型の溶媒処理もしくは酸処理された鉱物性潤滑油および石炭もしくはシェールから誘導された油またはその混合物が含まれる。

【0108】

潤滑粘度の油として有用な合成潤滑油には、炭化水素油、例えば重合したオレフィンおよび共重合したオレフィン（例えば、ポリブチレン、ポリプロピレン、プロピレンイソブチレンコポリマー）；ポリ（1-ヘキセン）、ポリ（1-オクテン）、ポリ（1-デセン）およびその混合物；アルキル-ベンゼン（例えば、ドデシルベンゼン、テトラデシルベ

10

20

30

40

50

ンゼン、ジノニルベンゼン、ジ - (2 - エチルヘキシル) - ベンゼン) ; ポリフェニル(例えば、ビフェニル、テルフェニル、アルキル化ポリフェニル) ; アルキル化ジフェニルエーテルおよびアルキル化ジフェニルスルフィドならびにその誘導体、類似体および同族体、ならびにその混合物が含まれる。

【0109】

他の合成潤滑油には、ポリオールエステル(Priolube (登録商標) 3970など)、ジエステル、リン含有酸の液体エステル(例えば、リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチルおよびデカンホスホン酸のジエチルエステル)またはポリマー性テトラヒドロフランが含まれる。合成油は、フィッシャー - トロプシュ反応で生成することができ、一般に、水素異性化されたフィッシャー - トロプシュ炭化水素またはワックスであってよい。一実施形態では、油を、フィッシャー - トロプシュのガスツーリキッド合成手順によって調製することができ、また油は他のガスツーリキッド(GTL)油であってよい。

【0110】

潤滑粘度の油は、American Petroleum Institute (API) Base Oil Interchangeability Guideline に指定されているようにして定義することもできる。5つの基油グループは以下の通りである: グループI(硫黄含量 > 0.03wt% および / または < 90wt% 飽和分、粘度指数 80 ~ 120) ; グループII(硫黄含量 0.03wt% および 90wt% 飽和分、粘度指数 80 ~ 120) ; グループIII(硫黄含量 0.03wt% および 90wt% 飽和分、粘度指数 120) ; グループIV(すべてポリ オレフィン(PAO)) ; ならびにグループV(グループI、II、IIIまたはIVに含まれない他のすべてのもの)である。例示的な潤滑粘度の油には、APIグループI、グループII、グループIII、グループIV、グループV油またはその混合物が含まれる。いくつかの実施形態では、潤滑粘度の油はAPIグループI、グループII、グループIIIもしくはグループIV油またはその混合物である。いくつかの実施形態では、潤滑粘度の油はAPIグループI、グループIIもしくはグループIII油またはその混合物である。

【0111】

いくつかの実施形態では、潤滑組成物の少なくとも 5wt% または少なくとも 10wt% または少なくとも 20wt% または少なくとも 40wt% はポリ オレフィン(グループIV)である。

IV. 性能添加剤

【0112】

一実施形態では、潤滑組成物または潤滑剤濃縮物は、少なくとも 1 つの性能添加剤(本発明の説明および特許請求の範囲の都合上、「性能添加剤」と見なさない、上記で論じた粘度調整剤以外のもの)を含む。追加的な性能添加剤は、金属不活性化剤、清浄剤、分散剤、極圧添加剤、摩耗防止剤、酸化防止剤、腐食防止剤、発泡防止剤、抗乳化剤、流動点降下剤、他の粘度調整剤、摩擦調整剤、シール膨潤剤またはその混合物の少なくとも 1 つを含むことができる。一実施形態では、性能添加剤は単独で使用することも、組み合わせて使用することもできる。

【0113】

存在する性能添加剤の合計量は、潤滑組成物の 0wt% ~ 30wt% または 1wt% ~ 25wt% または 2wt% ~ 20wt% または 3wt% ~ 10wt% の範囲である。性能添加剤の 1 つまたは複数が存在していてよいが、性能添加剤は互いに對して異なる量で存在するのが一般的である。

【0114】

潤滑剤濃縮物(これは、追加の油と一緒にされて、全体的または部分的に、最終潤滑組成物を形成していてよい)の場合、種々の性能添加剤と潤滑粘度の油および / または希釈剤油との比は、重量で 80 : 20 ~ 10 : 90 の範囲に含まれる。

【0115】

例示的な摩擦調整剤には、脂肪アミン、エステル、例えばホウ素化グリセロールエステ

10

20

30

40

50

ル、脂肪ホスファイト、脂肪酸アミド、脂肪エポキシド、ホウ素化脂肪エポキシド、アルコキシ化脂肪アミン、ホウ素化アルコキシ化脂肪アミン、脂肪酸の金属塩、脂肪イミダゾリン、カルボン酸とポリアルキレン-ポリアミンの縮合生成物、アルキルリン酸のアミン塩、モリブデンジチオカルバメートまたはその混合物が含まれる。

【0116】

酸化阻止剤として有用な例示的な酸化防止剤には、硫化オレフィン、ヒンダードフェノール、ジアリールアミン（例えればジフェニルアミン、例えればアルキル化ジフェニルアミンおよびフェニル- - -ナフチルアミン）、モリブデンジチオカルバメートならびにその混合物および誘導体が含まれる。酸化防止剤化合物は単独で使用することも、組み合わせて使用することもできる。

10

【0117】

例示的な清浄剤には、アルカリ金属、アルカリ土類金属および遷移金属と、フェネート、硫化フェネート、スルホネート、カルボン酸、リンの酸（phosphorus acid）、モノチオリン酸および／もしくはジチオリン酸、サリゲニン、アルキルサリチレート、サリキサレートの1つもしくは複数またはその混合物の中性もしくは過塩基性、ニュートン性もしくは非ニュートン性、塩基性の塩が含まれる。

【0118】

例示的な分散剤はしばしば無灰型分散剤として公知である。その理由は、潤滑油組成物中で混合する前に、それらが灰分形成金属を含まず、潤滑剤およびポリマー分散剤に添加された場合、それらが通常灰分形成金属を提供しないからである。無灰型分散剤は、相対的に高分子量の炭化水素鎖と結合した極性基を特徴とする。典型的な無灰分散剤には、スクシンイミド、ホスホネートおよびその組合せが含まれる。

20

【0119】

例示的なスクシンイミド分散剤は、N置換長鎖アルケニルスクシンイミドならびにその後処理バージョンを含むことができる。米国特許第3,215,707号、同第3,231,587号、同第3,515,669号、同第3,579,450号、同第3,912,764号、同第4,605,808号、同第4,152,499号、同第5,071,919号、同第5,137,980号、同第5,286,823号および同第5,254,649号は、こうした分散剤およびそれらの成分を形成させるための方法を記載している。後処理された分散剤には、尿素、ホウ素、チオ尿素、ジメルカブトチアジアゾール、二硫化炭素、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、炭化水素置換コハク酸無水物、ニトリル、エポキシドおよびリン化合物などの物質と反応させることによってさらに処理されるものが含まれる。

30

【0120】

例えば、こうした分散剤は、C3～C6ポリアルキレン（例えれば、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリペンチレン、ポリヘプチレン；ほとんどの場合ポリイソブチレン）またはその誘導体（例えれば、塩素化誘導体）と、モノ-もしくは、不飽和ジカルボン酸またはその無水物（無水マレイン酸または無水コハク酸など）を反応してアシル化C3～C6ポリアルキレン化合物を生成させ、これを、第一級アミンなどのアミン、またはポリエチレンアミンなどのポリアミンと反応して分散剤を生成させることによって生成することができる。

40

【0121】

他の例示的な分散剤は、ポリイソブチレン、アミンおよび酸化亜鉛から誘導して、亜鉛とのポリイソブチレンスクシンイミド錯体を形成させることができる。

【0122】

他のクラスの無灰分散剤は、米国特許第5,330,667号に記載されているタイプのアシル化ポリアルキレンポリアミンである。

【0123】

他のクラスの無灰分散剤はマンニッヒ塩基である。マンニッヒ分散剤は、アルキルフェノールと、アルデヒド（特にホルムアルデヒド）およびアミン（特にポリアルキレンポリ

50

アミン)の反応生成物である。そのアルキル基は一般に少なくとも30個の炭素原子を含む。

【0124】

摩耗防止剤は、金属チオホスフェート、特に亜鉛ジアルキルジチオホスフェート(ZD D P)；リン酸エステルまたはその塩；ホスファイト；およびリン含有カルボン酸エステル、エーテルおよびアミド；ベンジルジスルフィド、ビス-(クロロベンジル)ジスルフィド、ジブチルテトラスルフィド、ジ-tert-ブチルポリスルフィド、ジ-tert-ブチルスルフィド、硫化ディールス-アルダー付加体またはアルキルスルフェニルN'-N-ジアルキルジチオカルバメートなどの有機硫化物およびポリスルフィドを含む耐スカラッフィング剤などの化合物を含むことができる。

10

【0125】

油中に可溶性の極圧(E P)剤には、硫黄含有E P剤およびクロロ硫黄含有E P剤、塩素化炭化水素E P剤およびリンE P剤が含まれる。こうしたE P添加剤の例には、塩素化ワックス；硫化オレフィン(硫化イソブチレンなど)、有機硫化物およびポリスルフィド、例えばジベンジルジスルフィド、ビス-(クロロベンジル)ジスルフィド、ジブチルテトラスルフィド、オレイン酸の硫化メチルエステル、硫化アルキルフェノール、ジメルカブトチアジアゾール、硫化ジベンテン、硫化テルペンおよび硫化ディールス-アルダー付加体；ホスホ硫化炭化水素、例えば硫化リンとテルペンチンまたはオレイン酸メチルの反応生成物；リンエステル、例えば二炭化水素ホスファイトおよび三炭化水素ホスファイト、例えばジブチルホスファイト、ジヘプチルホスファイト、ジシクロヘキシルホスファイト、ペンチルフェニルホスファイト；ジペンチルフェニルホスファイト、トリデシルホスファイト、ジステアリルホスファイトおよびポリプロピレン置換フェノールホスファイト；金属チオカルバメート、例えば亜鉛ジオクチルジチオカルバメートおよびバリウムヘプチルフェノール二酸；例えばジアルキルジチオリン酸とプロピレンオキシド、続いてP₂O₅とさらに反応した反応生成物のアミン塩を含むアルキルリン酸およびジアルキルリン酸または誘導体のアミン塩；ならびにその混合物(例えば米国特許第3,197,405号に記載されているような)が含まれる。

20

【0126】

例示的な腐食防止剤は、オクチルアミンオクタノエート、ドデセニルコハク酸または無水物および脂肪酸、例えばオレイン酸とポリアミンとの縮合生成物；ベンゾトリアゾールの誘導体、チアジアゾール、例えばジメルカブトチアジアゾールおよびその誘導体、1,2,4-トリアゾール、ベンゾイミダゾール、2-アルキルジチオベンゾイミダゾールならびに2-アルキルジチオベンゾチアゾールを含む金属不活性化剤を含むことができる。

30

【0127】

適切な発泡防止剤には、シリコーン、任意選択で酢酸ビニルをさらに含むエチルアクリレートと2-エチルヘキシルアクリレートのコポリマー；ならびにポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドおよび(エチレンオキシド-プロピレンオキシド)ポリマーを含む抗乳化剤が含まれる。

【0128】

無水マレイン酸-スチレンのエステル、ポリメタクリレート、ポリアクリレートまたはポリアクリルアミドを含む流動点降下剤；ならびにExxon Necton-37(商標)(FN 1380)およびExxon Mineral Seal Oil(FN 3200)を含むシール膨潤剤も、例示的な潤滑組成物または潤滑剤濃縮物において使用することができる。

40

【0129】

一実施形態では、例示的な潤滑組成物または潤滑剤濃縮物は、硫化オレフィンおよびリン酸アミンを含まない。「含まない(free)」ということは、これらの構成要素が、個別的にまたは一緒にして、潤滑組成物の0.001%未満にしか達しないことを意味する。

【0130】

エステル化コポリマーおよび例示的な潤滑組成物を使用する方法は、冷凍機用潤滑剤、グリース、ギアオイル、車軸油、ドライブシャフトオイル、トラクションオイル、マニュアルトランスマッションオイル、オートマチックトランスマッションオイル、金属加工液、油圧オイルおよび内燃機関オイルに適している可能性がある。これは、トランスマッション油などの車両ドライブラインオイルに具体的な用途が見出される。例示的な潤滑組成物は、自動車のトランスマッションなどの機械装置に供給することができ、その機械装置の通常動作の際の潤滑のために使用される。

【0131】

いくつかの実施形態では、適切なエンジンオイル潤滑組成物は、表Iで示すような範囲内で存在する成分（活性物ベースで）を含む。

【表1】

表1

	実施形態(潤滑組成物のwt%)		
	A	B	C
エステル化コポリマー	1~25	1~15	1~10
他の性能添加剤	0~20	0.5~20	0.5~15
潤滑粘度の油	98.89~51.0	98.45~63.0	98.4~73.2
成分の合計	100	100	100

【0132】

以下の実施例は本発明の例示を提供するものである。これらの実施例は、非包括的なものであり、本発明の範囲を限定しようとするものではない。

【実施例】

【0133】

(実施例1)

エステル化コポリマーの調製

5 L反応フラスコに、490.3 gの無水マレイン酸(MAA)、841.6 gの1-ドデセンおよび860.2 gのトルエンをチャージした。1-ドデセン：無水マレイン酸のモル比は1:1であった。フラスコに、PTFEガスケットと、オーバーヘッドスター-ラー、スターラーガイド、熱電対、窒素入口(250 cm³/分窒素)、カニューレを介して取り付けた蠕動ポンプを備えたシリコンセプタムおよび水冷却器を装備した5ポートフランジふたを取り付けた。反応フラスコとその内容物を105℃に加熱した。

【0134】

6.55 gのTrigonoX(登録商標)C(Akzo Nobelからの市販のtert-ブチルペルオキシベンゾエート開始剤)および124.5 gのトルエンの混合物を一緒に混合し、蠕動ポンプで480分かけて反応フラスコに添加した。反応混合物を105℃で数時間攪拌した。

【0135】

19.65 gのTrigonoX(登録商標)C(Akzo Nobelからの市販のtert-ブチルペルオキシベンゾエート開始剤)と373.35 gのトルエンの追加の混合物を一緒に混合し、蠕動ポンプで480分かけて反応フラスコに添加した。反応混合物を105℃で数時間攪拌した。

10

20

30

40

50

【0136】

反応フラスコにディーンスタークトラップを取り付け、反応混合物を、攪拌しながら 10 に加熱した。725 g の A1f01 810 (商標) を 80 分かけて加え、得られた反応混合物を 1 時間攪拌した。追加の 725 g の A1f01 810 (商標) および 34.3 g の 70% メタンスルホン酸水溶液を、反応温度を 145 へ徐々に上げながら、80 分かけて反応フラスコに加えた。数時間後、72 g の n-ブタノールおよび 17.2 g の 70% メタンスルホン酸水溶液を加え、3 時間攪拌した。追加の 72 g の n-ブタノールを加え、反応物を 2 時間攪拌した。追加の 72 g の n-ブタノールを加え、反応物を数時間攪拌した。追加の 72 g の n-ブタノールを加え、反応物を 3 ~ 4 時間攪拌した。追加の 72 g の n-ブタノールを加え、反応物を 2 ~ 3 時間攪拌した。十分な水酸化ナトリウム (50% 水酸化ナトリウム水溶液) を加えてメタンスルホン酸をクエンチし、混合物を 1 時間攪拌し、続いて 10.15 g の 3-(ジメチルアミノ)-1-プロピルアミンを加え、さらに 2 時間攪拌した。309.1 g の N e x b a s e 3050 を加え、攪拌した。反応フラスコを真空ストリッピングに適合するようにし、得られた生成物を 150 で真空ストリッピングし (Hg で -26) 、3 時間保持した。真空を解除し、フラスコを 120 に冷却した。

【0137】

得られた反応混合物を fax - 5 およびろ布を用いて 2 回ろ過した。ポリスチレン標準に対してテトラヒドロフランで実施した GPC は、24,100 の M_w 、16,000 の M_n を示した。

実施例 2：エステル化コポリマーの性能

【0138】

表 1 は、100 で動粘性率 17.5 cSt の流体を標的とする SAE 75W-90 または 80W-90 グレードに合うように調製されたギアオイル流体を示す。ライトストックは、特定の粘度にするために PAO 4 を十分に増粘できず、流動点降下剤 (PPD) とともに典型的な 80W-90 流体として配合されて、改良されたコールドフロー特性を可能にする。

【表2】

表2

	流体 1	流体 2	流体 3	流体 4	流体 5
VIS グレード	SAE 75W-90	SAE 80W-90	SAE 75W-90	SAE 75W-90	SAE 75W-90
基油 1	43.72		62.06	45.23	68.14
基油 2		47			
添加剤パッケージ	10	10	10	10	10
PPD		2			
VM1	46.28				
VM2		41			
VM3			27.94		
VM4				44.77	
VM5					21.86

VM1=実施例1と同様に調製されたが、約 15,000~16,000 のより小さい分子量(Mw)を有するエス

テル化コポリマー

VM2=ExxonMobil™ 150BS プライトストック

VM3=従来のポリ(イソブチレン)

VM4=Uniroyal™ 100 cSt PAO

VM5=エチレンプロピレンコポリマー

【0139】

流体は、多くの重要な粘度評価において比較される。流体1は、最も好ましいVIおよびHTHSを有する。温度が上昇した時の粘度減少は、VIと関連付けられ得るが、せん断速度が増加したときの非ニュートン性挙動の影響は、高せん断速度でのずり減粘のレベルが異なることを明らかにし得る。流体3と流体5との比較は、同等のHTHS、同等のKV100を示すが、VIにおいて実質的な差異を示す。

10

20

30

40

【表3】

表3

	流体1	流体2	流体3	流体4	流体5
VIS グレード	SAE 75W-90	SAE 80W-90	SAE 75W-90	SAE 75W-90	SAE 75W-90
KV40	102.6	186.3	127.2	112.8	108.0
KV100	17.55	17.57	17.63	16.92	17.52
粘度指数(VI)	189	102	153	164	179
HTHS	6.02	5.05	5.56	5.36	5.54

【0140】

高せん断レオロジーも、これらの流体に対して実行される。テーパー付きベアリングまたはプラグシミュレーター (TBS または TPS) を使用するHTHSにおいて実施されるように、PSC Instruments USV (超せん断粘度計) は、典型的な $1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ よりも高いせん断速度で、流体の粘度を決定するために使用される。従来のHTHS - 可能器具と同様に、USVは、古典的なローター - ステーターデザインを使用し、最大で $10,000,000 \text{ s}^{-1}$ のせん断速度を提供するローターに非常に急速なパルスを付与する。試験の間に永続せん断損失により影響が及ぼされるいくつかのポリマー含有溶液の感受率のために、未使用の試料は、各々個別のせん断速度で実施される。

【0141】

試料を試験するための手順は以下のものである：温度およびせん断速度パラメーターはコンピューターで割り当てられる。本願は、割り当てられた多様な温度およびせん断速度が考慮に入れられるが、言及された個別の温度およびせん断速度が使用される。温度およびせん断速度のプロファイルが装填されると、新しい試料が装填される。試料 (0.5 mL) がテスト室に装填される前に、多数の現在の試験流体の洗浄工程が必要とされる。一度装填され、実施され始めると、モーターおよびはずみ車は、回転し始めて、適切なせん断速度を提供する。クラッチは、ローターに係合し、3つのパルスは、およそ5秒間隔で、試料に付与される。粘度は、ローターでの抵抗の平均を計算することにより、決定される。

【0142】

図1～4は、50～150の高せん断に対する流体の応答をまとめている。低負荷の下でのより低い操作温度で、より高い粘度またはより厚いフィルムは、操作効率に対して有害であり得る。流体1は、低負荷および高せん断速度の下での操作効率に影響を与える比較流体よりも高せん断条件の下で50でのより低い粘度を有する。

【0143】

高温で、流体の膜担体は、支障をきたし得、耐久性に悪影響を与え得る。非ニュートン性流体に対する、粘度の減少率は、ポリマータイプに依存し、図2は、温度が100に上昇したとき、(流体は、100でKVに対し正規化される)流体5が、粘度の最も実質的な減少を示し、流体2が、最小の減少を示し、これらは本質的にそれぞれ最小および最大のニュートン性 (Newtonian) を表示することを示す。

【0144】

図3および4は、125および150での高せん断に対する流体の応答を示す。これらの温度では粘度は、実質的に100より低い。したがって、これらの条件下での流体フィルム保護は、支障をきたし得る。流体1は、高温 (> 100) での粘度および高

10

20

30

40

50

せん断速度における最小の減少を示す。

【0145】

上記で参照した文献のそれぞれを参照により本明細書に組み込む。実施例、または別途明らかに示されている場合を除いて、物質、反応条件、分子量、炭素原子数などの量を指定する本記載におけるすべての数量は、「約 (about)」という言葉で修飾されているものと理解すべきである。別段の指定のない限り、本明細書で参照する各化学薬品または組成物は、異性体、副生成物、誘導体および商用グレード中に存在すると通常理解されている他のそうした物質を含む可能性のある商用グレード材料と解釈されるべきである。しかし、別段の指定のない限り、各化学成分の量は、市販材料中に通常存在する可能性がある任意の溶媒または希釈剤油は除いて提示されている。本明細書で示す量、範囲および比の上限および下限は独立に組み合わせることができることを理解すべきである。同様に、本発明の各要素についての範囲および量は、他の要素のいずれかについての範囲および量とともに用いることができる。本明細書で使用する「～から本質的になる (consisting essentially of)」という表現は、考慮下にある組成物の基本的および新規な特徴に実質的に影響を及ぼさない物質を包含することを許容する。本明細書で使用するような部類 (genus) (またはリスト) の任意のメンバーを、特許請求の範囲から排除することができる。

10

【0146】

本明細書で使用する「(メタ)アクリル(の)」という用語および関連用語は、アクリル基とメタクリル基の両方を含む。

20

【0147】

本明細書で使用する「位またはより高位で分枝した第一級アルコール」という用語は、2位またはより高位(例えば、3位または4位または5位または6位または7位等)で分枝しているアルコールに関する。

【0148】

本明細書で使用する「ヒドロカルビル置換基」または「ヒドロカルビル基」という用語は、当業者に周知のその通常の意味で使用される。具体的には、これは、その分子の残部に直接結合した炭素原子を有し、支配的に炭化水素の特徴を有する基を指す。ヒドロカルビル基の例には以下が含まれる：

30

a. 炭化水素置換基、すなわち、脂肪族(例えば、アルキルまたはアルケニル)、脂環式(例えば、シクロアルキル、シクロアルケニル)置換基ならびに芳香族-置換芳香族置換基、脂肪族-置換芳香族置換基および脂環式-置換芳香族置換基、ならびに環状置換基[ここで、この環はその分子の他の部分を介して完成している(例えば、2つの置換基が一緒にになって環を形成する)]；

b. 置換炭化水素置換基、すなわち、本発明の関連で、その置換基の支配的に炭化水素の性質を変えない非炭化水素基(例えば、ハロ(特にクロロおよびフルオロ)、ヒドロキシ、アルコキシ、メルカブト、アルキルメルカブト、ニトロ、ニトロソおよびスルホキシ)を含む置換基；

c. ヘテロ置換基、すなわち、本発明の関連で、支配的に炭化水素の特徴を有するが、その他は炭素原子で構成される環または鎖の中に炭素以外のものを含む置換基；および

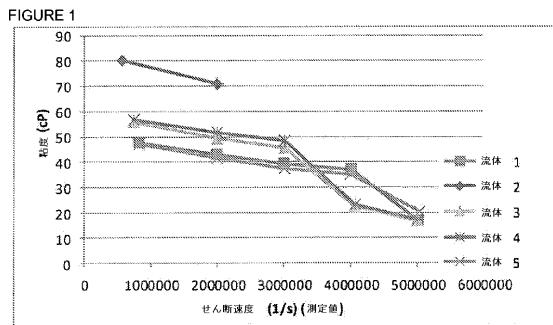
40

d. ヘテロ原子は硫黄、酸素、窒素を含み、ピリジル、フリル、チエニルおよびイミダゾリルのような置換基を包含する。一般に、ヒドロカルビル基中に、2つ以下、一態様では、1つ以下の非炭化水素置換基が炭素原子10個ごとに存在することになり；典型的には、ヒドロカルビル基に非炭化水素置換基は存在しないことになる。

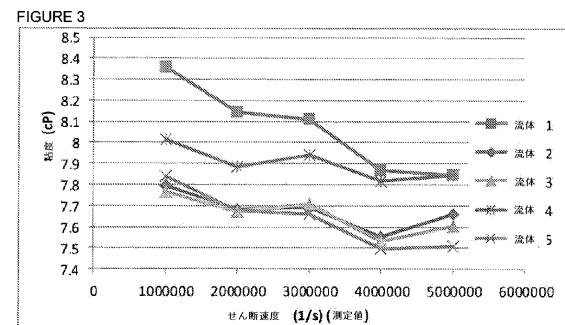
【0149】

上記開示ならびに他の特徴および機能またはその代替の変形体を組み合わせて、多くの他の異なる系または適用形態にすることができることが理解される。その中で現在は予見できないまたは予期されない様々な代替、改变、変更または改善を、当業者は後で施すことができ、これらも添付の特許請求の範囲に包含されるものとする。

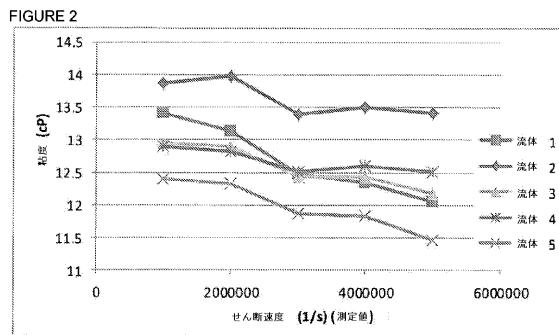
【図1】



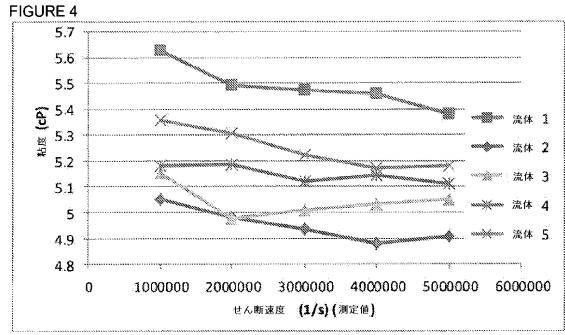
【図3】



【図2】



【図4】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2013/054865

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C10M145/12 C10M145/16 C10M169/04
ADD. C10N20/02 C10N30/02 C10N40/04 C10N40/08 C10N40/20
C10N40/25

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C10M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/014655 A1 (LUBRIZOL CORP [US]; PRICE DAVID [GB]; BARTON WILLIAM [GB]; VISGER DANI) 4 February 2010 (2010-02-04) the whole document -----	1-7,9-17
X	WO 2011/066242 A1 (LUBRIZOL CORP [US]; GELDER ANDREW [GB]; PRICE DAVID [GB]; BROWN GARETH) 3 June 2011 (2011-06-03) paragraphs [0001], [0008], [0055] - [0059], [0067] - [0094], [0130] - [0137]; claims 1,4-7,10,11,20-22; examples -----	1-7,9-17
X	WO 2011/146692 A1 (LUBRIZOL CORP [US]; BARTON WILLIAM R S [GB]; PRICE DAVID [GB]; MOSIER) 24 November 2011 (2011-11-24) paragraphs [0034] - [0094]; claims 1-10,13-16,22,23; examples ----- -/-	1,5,6, 9-17

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

6 December 2013

17/12/2013

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Renoth, Heinz

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2013/054865

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/04242 A1 (LUBRIZOL CORP [US]; VARGO DANIEL M [US]; TIPTON CRAIG D [US]; LANGE RI) 18 January 2001 (2001-01-18) page 33, line 1 - line 5; claims 1-7,10,13,15,18,19,21-23,28 -----	1,3,5, 8-17
X	WO 2007/133995 A2 (LUBRIZOL CORP [US]; GRISSO BRYAN A [US]; BAKER MARK R [US]; VISGER DAN) 22 November 2007 (2007-11-22) paragraph [0006]; claims 1,7,9,15-18 -----	5,9-13, 17
X	WO 2005/103093 A2 (LUBRIZOL CORP [US]; VARGO DANIEL [US]; VISGER DANIEL [US]; SCHOBER BAR) 3 November 2005 (2005-11-03) paragraph [0001]; claims 1,4,5,7,9-16,20-22 -----	1,3,5,7, 9-17
X	EP 2 014 750 A1 (ITALMATCH CHEMICALS S P A [IT]) 14 January 2009 (2009-01-14) paragraph [0011]; claims 1-6,12-14; examples -----	1,5,7, 9-13,17
E	WO 2013/123102 A2 (LUBRIZOL CORP [US]) 22 August 2013 (2013-08-22) the whole document -----	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2013/054865

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010014655 A1	04-02-2010	CA 2732278 A1 CN 102171258 A EP 2310425 A1 EP 2351780 A1 EP 2664631 A1 EP 2664632 A1 JP 2011529980 A KR 20110033307 A US 2011190182 A1 US 2013310290 A1 WO 2010014655 A1	04-02-2010 31-08-2011 20-04-2011 03-08-2011 20-11-2013 20-11-2013 15-12-2011 30-03-2011 04-08-2011 21-11-2013 04-02-2010
WO 2011066242 A1	03-06-2011	AU 2010324872 A1 CA 2781880 A1 CN 102712868 A EP 2504415 A1 JP 2013512313 A KR 20120117988 A US 2012329694 A1 WO 2011066242 A1	14-06-2012 03-06-2011 03-10-2012 03-10-2012 11-04-2013 25-10-2012 27-12-2012 03-06-2011
WO 2011146692 A1	24-11-2011	CA 2799740 A1 CN 103003401 A EP 2571967 A1 JP 2013526647 A KR 20130088039 A SG 185623 A1 US 2013143781 A1 WO 2011146692 A1	24-11-2011 27-03-2013 27-03-2013 24-06-2013 07-08-2013 28-12-2012 06-06-2013 24-11-2011
WO 0104242 A1	18-01-2001	AU 767028 B2 AU 6073800 A BR 0013192 A CA 2379204 A1 EP 1200541 A1 JP 2003504487 A MX PA02000223 A US 6544935 B1 WO 0104242 A1	30-10-2003 30-01-2001 30-07-2002 18-01-2001 02-05-2002 04-02-2003 21-06-2002 08-04-2003 18-01-2001
WO 2007133995 A2	22-11-2007	CA 2651876 A1 EP 2029707 A2 JP 2009536685 A US 2009312210 A1 WO 2007133995 A2	22-11-2007 04-03-2009 15-10-2009 17-12-2009 22-11-2007
WO 2005103093 A2	03-11-2005	CA 2563504 A1 CN 1968976 A EP 1753789 A2 JP 2007532770 A US 2009305923 A1 WO 2005103093 A2	03-11-2005 23-05-2007 21-02-2007 15-11-2007 10-12-2009 03-11-2005
EP 2014750 A1	14-01-2009	CA 2634565 A1 EP 2014750 A1 JP 2008308688 A US 2008312117 A1	13-12-2008 14-01-2009 25-12-2008 18-12-2008

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2013/054865

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2013123102	A2 22-08-2013	NONE	

フロントページの続き

(51) Int.CI.	F I	テーマコード(参考)
C 1 0 M 149/06 (2006.01)	C 1 0 M 149/06	
C 1 0 M 149/10 (2006.01)	C 1 0 M 149/10	
C 1 0 N 20/02 (2006.01)	C 1 0 N 20:02	
C 1 0 N 30/02 (2006.01)	C 1 0 N 30:02	
C 1 0 N 30/06 (2006.01)	C 1 0 N 30:06	
C 1 0 N 40/04 (2006.01)	C 1 0 N 40:04	
C 1 0 N 40/25 (2006.01)	C 1 0 N 40:25	

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,H,R,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ

(72)発明者 パートン, ウィリアム アール. エス.

イギリス国 ダービー, ベルパー, ピー. オー. ボックス 88

F ターム(参考) 4H104 BA02A BA03A BA04A BA07A BB08A BB18R BB33A BB34A BG15A BH03A
 CA01R CB06C CB09C CE02C CE03C CE05C DA02A DA06A DB01C EA02Z
 EB05 LA01 LA03 PA02 PA03 PA41