

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3616092号
(P3616092)

(45) 発行日 平成17年2月2日(2005.2.2)

(24) 登録日 平成16年11月12日(2004.11.12)

(51) Int.Cl.⁷

F I

C 1 O M 133/16
// C 1 O N 20:04
C 1 O N 30:02
C 1 O N 30:04
C 1 O N 40:25C 1 O M 133/16
C 1 O N 20:04
C 1 O N 30:02
C 1 O N 30:04
C 1 O N 40:25

請求項の数 9 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平6-514262
 (86) (22) 出願日 平成5年12月3日(1993.12.3)
 (65) 公表番号 特表平8-506599
 (43) 公表日 平成8年7月16日(1996.7.16)
 (86) 国際出願番号 PCT/US1993/011727
 (87) 国際公開番号 W01994/013763
 (87) 国際公開日 平成6年6月23日(1994.6.23)
 審査請求日 平成12年12月1日(2000.12.1)
 (31) 優先権主張番号 989,418
 (32) 優先日 平成4年12月11日(1992.12.11)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 599134676
 エクソンモービル・ケミカル・パテンツ・
 インク
 アメリカ合衆国、テキサス州 77520
 -5200、ペイタウン、ペイウェイ・ド
 ライブ 5200
 (74) 代理人 100067817
 弁理士 倉内 基弘
 (74) 代理人 100085774
 弁理士 風間 弘志
 (72) 発明者 チュング, デイビッド イェンルング
 アメリカ合衆国 08820 ニュージャ
 ーシー, エディソン, キーン レイン 2
 1

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 潤滑油組成物に有用な混合エチレン- α -オレフィンコポリマー多機能性粘度調整剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

誘導体化エチレン- α -オレフィンコポリマーAと誘導体化エチレン- α -オレフィンコ
 ポリマーBとの混合物を含み、これら誘導体化コポリマーA及びBが、(a)約2.3:1~
 約0.18:1のA:Bのブレンド重量比、即ちAが約70~約15重量%及びBが約85~約30重量%
 という割合で前記混合物中に存在し且つ(b)約20000~約100000の数平均分子量を持つ
 コポリマーから誘導されたものである、多機能性潤滑油粘度指数向上剤組成物であって、
 A. 誘導体化コポリマーAが

(i) エチレンから誘導されたモノマー単位約30~約60重量%と α -オレフィンから誘導
 されたモノマー単位約70~約40重量%とを含み且つモノ又はジカルボン酸物質で官能化さ
 れたエチレン- α -オレフィンコポリマーと、

(ii) 少なくとも1種の求核性アミノと
 の付加物を含み、

B. 誘導体化コポリマーBが

(i) エチレンから誘導されたモノマー単位約60~約80重量%と α -オレフィンから誘導
 されたモノマー単位約40~約20重量%とを含み且つモノ又はジカルボン酸物質で官能化さ
 れたエチレン- α -オレフィンコポリマーと、

(ii) 少なくとも1種の求核性アミンと
 の付加物を含み、

但し、誘導体化コポリマーA中に存在するエチレンから誘導されたモノマー単位の重量百

10

20

分率と誘導体化コポリマー B 中に存在するエチレンから誘導されたモノマー単位の重量百分率との間に少なくとも 5 重量 % の差がある、
前記多機能性潤滑油粘度指数向上剤組成物。

【請求項 2】

誘導体化コポリマー A 及び B が、

(i) モノ不飽和 $C_4 \sim C_{10}$ ジカルボン酸であって (a) カルボキシル基が隣接した炭素原子に結合し且つ (b) これらの隣接した炭素の少なくとも一方が前記不飽和の一部である前記ジカルボン酸、

(ii) 前記 (i) の酸無水物、

及び

(iii) モノ不飽和 $C_3 \sim C_{10}$ モノカルボン酸であって炭素 - 炭素二重結合がカルボキシル基に対するアリルである前記モノカルボン酸

より成る群から選択される少なくとも 1 種のモノ不飽和カルボン酸反応成分から誘導されるモノ又はジカルボン酸物質によって官能化されたコポリマーから誘導されたものである、請求の範囲第 1 項記載の組成物。

【請求項 3】

さらに油を含む、請求の範囲第 1 又は 2 項記載の組成物。

【請求項 4】

前記混合物が固体ペレットの形態にある、請求の範囲第 1 又は 2 項記載の組成物。

【請求項 5】

求核性アミンがアルキレンポリアミン、第 1 アミン基 1 個及び第 3 アミノ基 1 個を含有するヒドロカルビンジアミン、第 1 アミン基 1 個及び第 2 アミン基 1 個を含有するヒドロカルビルジアミン、アミノ芳香族ポリアミン、アミノアルコール類並びにそれらの混合物より成る群から選択される、請求の範囲第 1 又は 2 項記載の組成物。

【請求項 6】

ヒドロカルビル置換無水琥珀酸を含む分子量生長調節剤をさらに含む、請求の範囲第 1 項記載の組成物。

【請求項 7】

$C_{12} \sim C_{16}$ ヒドロカルビル置換無水琥珀酸を含むキャッピング剤で後処理された、請求の範囲第 1 項記載の組成物。

【請求項 8】

前記混合物が潤滑油流動性向上剤を含有する油中に溶解された、請求の範囲第 1 又は 2 項記載の組成物。

【請求項 9】

油及び無灰分散剤をさらに含む、請求の範囲第 1、2、4 及び 6 ~ 8 項のいずれかに記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

発明の背景

この発明は、石油、特に潤滑油のための多機能性粘度調整用 (MFVM) 添加剤、その官能化中間体、及びそれら両者の製造方法に関する。

マルチグレード潤滑油は、典型的には、10W30、5W30等のように 2 つの数字によって同定分類される (identified)。マルチグレード表示の最初の数は、典型的には高剪断速度下でコールドクランキングシミュレーター (CCS) によって測定されるそのマルチグレード油についての最大低温 (例えば - 20) 粘度要件に関連し、他方、マルチグレード表示の 2 番目の数は、高温 (例えば 100) 粘度要件に関連する。従って、それぞれの特定のマルチグレード油は、所定のマルチグレード油表示の資格を得るためには、厳密な低温粘度要件及び高温粘度要件の両方を同時に満たさなければならない。このような要件は、例えば SAE仕様書によって設定されている。本明細書において「低温」とは、典型的には約 - 35 ~ - 5 の温度を意味する。本明細書において「高温」とは、典型的には少なくとも 100 の温度を意味する。

10

20

30

40

50

高温（例えば100 ）粘度要件は、エンジンの作動中に油が過度に薄くなる（これは過度の摩耗及び油の消費をもたらすことがある）のを防止することを意図される。最大低温粘度要件は、寒い気候におけるエンジンの始動を容易にし且つポンプ作動性を保証することを意図され、即ち、冷たい油でも容易に油ポンプに流れるべきであり、さもなければエンジンは不十分な潤滑のせいで損傷を受けることがある。

潤滑油の粘度特性は、典型的には、油の中央数値（例えばS150N）で表わされ、より高い中央数値は所定の温度における粘度がより高いということに関連する。ある場合には、配合業者は、2つの異なる中央数値、従って異なる粘度の油をブレンドして、油ブレンドの成分の粘度の間の中間粘度を有する油を達成することが望ましいことを見出すだろう。従って、中央数値の表示は、配合業者に予言できる粘度の所望のベース油を達成するための簡単な方法を提供する。残念ながら、異なる粘度特性の油を単にブレンドするだけでは、通常、配合業者はマルチグレード油の低温及び高温粘度要件を満たすことができない。この目標を達成するための配合業者の主な手段は、慣用的に粘度指数向上剤（即ちVI向上剤）と称される添加剤である。

多機能性VI向上剤は、慣用的には、油溶性の長鎖ポリマーである。多機能性VI向上剤（MFVI又はMFVM）は、分散性及び粘度調整を付与するために化学的に変性された、例えば官能化され且つ誘導体化された油溶性ポリマーである。MFVIのポリマーの大きい寸法は、それらが低い濃度においてさえベース油の動粘度を有意に高めることを可能にする。しかし、他方で、ハイポリマー（高重合体）含有MFVIの溶液は非ニュートン液体であるので、これらは、高剪断流れ領域におけるポリマーの配向性のせいで高剪断環境においては期待されるよりも低い粘度を与える傾向がある。その結果、MFVIがベース油の低温粘度（即ちCCS粘度）に影響を与える（即ち低温粘度を上昇させる）度合いは、高温粘度に影響を与える度合いよりも小さい。しかし、そのために、所定の油ブレンドについて、目指すマルチグレード油の低温及び高温粘度要件を満たすために配合業者が用いることができるVI向上剤の量についての拘束がある。

マルチグレード油のための前述の2つの粘度要件は、MFVIの量が次第に多くなるにつれて次第に相反性が大きくなるとみなすことができる。例えば、もしも高温において高い粘度を得るために多量のMFVIを用いれば、油は今度は低温要件を越えてしまうことがある。別の例では、配合業者は、特定のアドパック（添加剤パッケージ）及びベース油によって、10W30油についての要件を容易に満たすことはできるがしかし5W30油についての要件を満たすことはできないということがある。これらの環境下で、配合業者は、所望の低温及び高温粘度要件を満たすために、VI向上剤によって引き起こされる低温粘度の上昇を補償する目的で、例えばブレンド中の低粘度油の割合を高めることによって、ベース油の粘度を下げることを試みることがある。しかしながら、ブレンド中の低粘度油の割合を高めることは、一方で、配合業者に対して新たな制限をもたらすことがある。と言うのは、より低粘度のベース油は、ディーゼルエンジン用途において、それより重質で粘度が高い油よりもかなり望ましさが低いからである。

配合業者の職務をさらに複雑にするのは、分散用添加剤がマルチグレード油の粘度特性に及ぼすことがある影響である。MFVIと比較すると、分散剤分子ははるかに小さい。従って、分散剤は剪断感受性がはるかに低く、それによって、（ベース油の高温粘度に対するその寄与と比較した）低温CCS粘度に対する寄与がVI向上剤の場合よりも大きい。さらに、より小さい分散剤分子は、ベース油の高温粘度に対する寄与がMFVIの場合よりもはるかに少ない。従って、分散剤によって引き起こされる低温粘度の上昇の度合いは、MFVIから得られるような高温粘度における比例的に大きくなる上昇の利点はないが、VI向上剤によって引き起こされる低温粘度上昇を上回ることがある。その結果、分散剤が引き起こす低温粘度上昇が油の低温粘度を最大低温粘度限度に近づけるにつれて、高温粘度要件を満たし且つさらに低温粘度要件を満たすのに有効な充分な量のMFVIを導入することがより一層困難になる。そのため、配合業者は、低温粘度限度を越えることなく必要量のMFVI向上剤の添加を可能にするために、より高い割合の低粘度油を用いるという望ましくない手段に転ずることをもう一度強いられる。

10

20

30

40

50

本発明に従えば、従来技術のMFVIよりも低温粘度上昇に対する寄与が少ないのと同時に高温粘度上昇に対する寄与が大きいような固有の特性を持つことが見出されたMFVIが提供される。さらに、これらの利点は、誘導体化によって達成される追加の分散性の利点が依然として維持されながら、得られる。このことは、配合業者がより大きい平均中央数値のベースストックを用いることを可能にする（このより大きい平均中央数値のベースストックを用いることは、別の方法では、有益な高温及び低温性質がない場合に、可能になるだろう）。

従って、本発明の主な目的は、潤滑油組成物において多機能性粘度調整剤として有用な、改善された性質を有する官能化コポリマーを提供することである。

先行技術の開示

米国特許第3697429号は、エチレンと $C_3 \sim C_{18}$ オレフィンとのエチレン含有率50～95モル%（40～83重量%）を有する第1のコポリマーと、 $C_3 \sim C_{18}$ α -オレフィン中のエチレンのエチレン含有率5～80モル%（3～70重量%）を有する第2のコポリマーとを含む油溶性ポリマー組成物を粘度指数向上剤として含有する潤滑油組成物を開示している。第1のコポリマーのエチレン含有率は第2のコポリマーのエチレン含有率よりも少なくとも5モル%（4重量%）大きい。高エチレンコポリマーと低エチレンコポリマーとを混合することによって有利な性質を持つ粘度調整剤が作られる。これらのポリマーの官能化又は誘導体化は開示されていない。

ヨーロッパ特許公開第0440506号は、モノ又はジカルボン酸産生部分で置換された20000以上から約500000の数平均分子量の末端不飽和エチレン- α -オレフィンポリマーを含む多機能性粘度指数向上用添加剤を開示している。この置換ポリマーはまた、アミンのような求核試薬と反応させることもできる。

米国特許第5068047号は、油性組成物用の粘度指数向上用添加剤として有用なある特定タイプの減成エチレンコポリマーを開示している。この非減成コポリマーは狭い分子量分布を有し、分子内で不均質且つ分子間で均質の組成を持つセグメント化されたコポリマー鎖から成る。

米国特許第4735736号は、粘度指数向上剤として有用なエチレン-プロピレンコポリマーのような油溶性炭化水素ポリマーに無水マレイン酸のような不飽和酸物質を、好ましくはマスチケーター又は押出機を用いて固体状態で、グラフトさせ、次いでポリアミン、好ましくは第1-第3ポリアミンと反応させることを開示している。

米国特許第4780228号は、押出機又はマスチケーターを用いた固体ポリマーの形の炭化水素ポリマーのグラフト化におけるさらなる改善を開示している。カルボン酸、例えば無水マレイン酸のグラフト化は、遊離基開始剤の存在下、且つポリマーの架橋又は不溶性ゲルの形成を防止することがわかった連鎖停止剤の存在下で行なわれる。

米国特許第4517104号は、潤滑油溶液中での無水マレイン酸及びペルオキシドによるエチレン-プロピレンコポリマーのグラフト化を開示している。その後、無水アルケニル琥珀酸、ポリアミン及び随意としてのキャッピング剤を添加する。

本出願人に譲渡された係属中の1992年12月11日付け米国特許出願第989289号（ドケット番号E-296）は、高エチレン若しくは低エチレンコポリマー及びそれらの混合物と無水マレイン酸、ペルオキシド及びアミノ化との押出機中での反応を開示している。

米国特許第4863623号は、分子量5000～500000のエチレン-プロピレンコポリマーのカルボン酸アシル化物質によるグラフト化を開示し、さらにアミノ芳香族ポリアミン化合物によって誘導体化されている。

米国特許第5073600号は、エチレン-プロピレンコポリマーのカルボン酸物質によるグラフト化を開示し、ここでは、3～15重量%の油の存在下で高機械エネルギーの装置中で官能化が実施され、さらにコポリマーをアミンで官能化させている。

米国特許第4839074号は、

- ・フマル酸 C_{14} ジアルキル-酢酸ビニル共重合体（インターポリマー）と、
- ・フマル酸ジアルキル（ $C_6 \sim C_{20}$ アルコールの混合物でエステル化されたもの）とビニルエステルとの共重合体（インターポリマー）を含む第2の成分と

10

20

30

40

50

を含む 2 成分潤滑油流動性向上剤を開示している。

発明の概要

本発明の 1 つの局面において、約 2.3:1 ~ 約 0.18:1 の成分 A:成分 B のブレンド重合比の混合物を含む組成物が提供される。成分 A は、エチレンから誘導されたモノマー単位約 40 ~ 約 60 重量%と α - オレフィンから誘導されたモノマー単位約 60 ~ 約 40 重量%とを含み且つモノ又はジカルボン酸物質で官能化された、約 20000 ~ 約 100000 の数平均分子量を有するエチレン - α - オレフィンコポリマーを含む。

成分 B は、エチレンから誘導されたモノマー単位約 60 ~ 約 80 重量%と α - オレフィンから誘導されたモノマー単位約 40 ~ 約 20 重量%とを含み且つモノ又はジカルボン酸物質で官能化された、約 20000 ~ 約 100000 の数平均分子量を有するエチレン - α - オレフィンコポリマーを含む。

10

本発明のさらなる局面においては、前記ブレンドを求核性アミンで誘導体化することによって、MFVI が提供される。

【図面の簡単な説明】

添加した図面は、本発明によって具体的される組成物の性能を例示の目的のみで示すものである。

図 1 は、10W40 完全処方油中に多機能性粘度調整剤をブレンドした時のそのコールドクラッキングシミュレーター試験における性能（一定ベースストック比におけるもの）を示す。

図 2 は、10W40 完全処方油中の、油の動粘度目標を満たす多機能性粘度調整剤の含有率を示す。

20

図 3 は、様々な 10W40 完全処方油中に多機能性粘度調整剤をブレンドした時の流動点及びミニロータリー粘度試験における油の平均性能を示す。

図 4 は、動粘度によって周期的に測定した時の多機能性粘度調整剤濃度の貯蔵安定性を示す。

好ましい具体例の説明

エチレンコポリマー

本発明のブレンドを作るために用いられるコポリマーは、エチレンから誘導されたモノマー単位と、 α - オレフィンから誘導されたモノマー単位（典型的には $C_3 \sim C_{28}$ 、好ましくは $C_3 \sim C_{18}$ 、特に好ましくは $C_3 \sim C_8$ の α - オレフィンから誘導されたモノマー単位）とを含むエチレン - α - オレフィンコポリマーである。

30

本質的なことではないが、かかるポリマーは、X 線及び示差走査熱量分析によって測定した時に 25 重量%未満の結晶度を有するのが好ましい。エチレンとプロピレンとのコポリマーが特に好ましい。

その他の好適な α - オレフィンの代表的な例には、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - ヘプテン、1 - オクテン、1 - ノネン、1 - デセン等並びに 4 - メチル - 1 - ペンテン、4 - メチル - 1 - ヘキセン、5 - メチル - 1 - ペンテン、4,4 - ジメチル - 1 - ペンテン及び 6 - メチル 1 - ヘプテンのような分枝鎖状 α - オレフィン並びにそれらの混合物が包含される。三元共重合体（ターポリマー）及び四共重合体（テトラポリマー）もコポリマーの範囲に含まれる。

40

本発明において用いられる油溶性エチレン - α - オレフィンコポリマーは、典型的には約 20000 ~ 約 100000、好ましくは約 25000 ~ 約 80000、特に好ましくは約 25000 ~ 約 50000 の数平均分子量

$(\bar{M}_n)$

を有するのが一般的である。好適なポリマーは、典型的には、狭い分子量分布（MWD）{

重量平均分子量

$(\bar{M}_w)$

対数平均分子量

$(\bar{M}_n)$

の比によって決定される} を有する。10 より小さい、好ましくは 7 より小さい、より好ま

50

しくは4以下の
 $\overline{M}_w / \overline{M}_n$

を有するポリマーが特に望ましい。本明細書において用いられる

$\overline{M}_n$ 及び $\overline{M}_w$

は、気相浸透圧法（VP0）、膜浸透圧法及びゲル透過クロマトグラフィーのよく知られた技術によって測定される。一般的に、狭い分子量範囲を有するポリマーは、主触媒及び助触媒の組合せの選択、合成の際の水素の添加等のような合成条件の選択によって得ることができる。また、狭い範囲の所望の分子量を得るため及びより高分子量のポリマーを上記の分子量に分解するために、高温高剪断下での押出、ペルオキシド又は空気存在下での高温におけるマスキション（素練り）、溶液からの分別沈殿等のような合成後処理を用いることもできる。

10

本発明の成分ブレンドを作るために用いられるコポリマーは、主としてそれらのエチレン含有率によって区別される。

かくして、成分Aは低エチレンモノマー単位含有率ポリマーから誘導され、成分Bは高エチレンモノマー単位含有率ポリマーから誘導される。

より特定的には、低エチレン含有率コポリマーは、典型的には約30～約60重量%、好ましくは約40～約50重量%、特に好ましくは約42～約46重量%（例えば44重量%）のエチレンから誘導されたモノマー単位と、典型的には約70～約40重量%、好ましくは約60～約50重量%、特に好ましくは約58～約54重量%（例えば56重量%）の α -オレフィンから誘導されたモノマー単位とを含む。

20

高エチレン含有率コポリマーは、典型的には約60～約80重量%、好ましくは約65～約75重量%、特に好ましくは約68～約73重量%（例えば70重量%）のエチレンから誘導されたモノマー単位と、典型的には約40～約20重量%、好ましくは約35～約25重量%、特に好ましくは約32～約27重量%（例えば30重量%）の α -オレフィンから誘導されたモノマー単位とを含む。

上記のエチレン含有率は、高エチレンコポリマーのエチレン含有率と低エチレンコポリマーのエチレン含有率とが少なくとも5重量%、好ましくは少なくとも10重量%、特に好ましくは少なくとも15重量%異ならなければならないということを条件とする。

このようなエチレン- α -オレフィンコポリマーの多くの商業品として入手することができる。そのような例には、エクソン・ケミカル・カンパニーによって製造されているMDV-99-9 {エチレン70重量%含有するエチレン-プロピレンコポリマーであり、ムーニー粘度 ML_{1+4} (125) が18であることによってさらに特徴付けられる}、及びエクソン・ケミカル・カンパニーによって製造されているVISTALON (登録商標) 457 {エチレン44重量%を含有するエチレン-プロピレンコポリマーであり、ムーニー粘度 ML_{1+4} (125) が28であることによってさらに特徴付けられる}が包含される。

30

説明の容易さのために、本明細書においては、前記のような低エチレン含有率コポリマーから誘導されたブレンド成分を成分Aと称し、前記のような高エチレン含有率コポリマーから誘導されたブレンド成分を成分Bと称する。

前記のように、本発明は成分Aと成分Bとのブレンドに関する。かかるブレンドは、典型的には約2.3:1～約0.18:1、好ましくは約1.2:1～約0.25:1、特に好ましくは約0.8:1～約0.33:1（例えば0.428:1）のA:Bの重量比を有する。

40

成分Aと成分Bとの相対量についての上記の対応する範囲を、本明細書においては「ブレンド比」と称する。かかるブレンド比はまた、官能化のための製造における官能化されていない高エチレン含有率ポリマーと低エチレン含有率ポリマーとのブレンドにも適用できる。本発明のMFVIを製造するためには、高エチレン及び低エチレン α コポリマーを初めに官能化し、次いで誘導体化する。

官能化ポリマー

本発明に従って製造されるポリマーは、官能化することができる。官能化とは、ポリマーを化学的に変性してその構造内に少なくとも1個の官能基を存在させることを意味し、こ

50

の官能基は、さらにその他の物質との化学反応（例えば誘導体化）に付することができるものである。

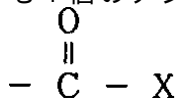
より特定的には、官能基はポリマー主鎖からの側基としてポリマー中に組み込むのが望ましい。

官能基は典型的には極性であり、O、S、N及び（又は）ハロゲンのような複素原子を含有することができる。

好ましい官能化反応は、ポリマーと官能基を含有する官能性化合物とを、遊離基触媒を用いた遊離基付加によって反応させることによって達成される。

アシル官能化ポリマー

本発明の特に好ましい官能化技術は、ポリマーを化学的に変性してその構造内に少なくとも1個のアシル官能基、即ち



{ここで、Xは水素、窒素、ヒドロキシル、オキシヒドロカルビル（例えばエステル）、酸素、塩部分-OM（ここで、Mは金属、例えばアルカリ、アルカリ土類、遷移金属、銅、亜鉛等である）であり、2個のアシル基が酸無水物のようにXを介して結合することもできる}を含有又は構成する化学的部分を存在させることである。

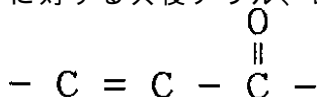
この広い類の化合物の中で最も好ましくは、モノ不飽和モノ若しくはジカルボン酸又はそれらの誘導体、例えばエステル及び塩から誘導されるアシル基である。

より特定的には、本発明において用いるのに好適な、モノ又はジカルボン酸物質、即ち酸、酸無水物、塩又は酸エステルで官能化されたポリマーには、ポリマーと、次のものより成る群から選択される少なくとも1種を含むモノ不飽和カルボン酸反応成分との反応生成物が包含される：

(i) モノ不飽和 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{10}$ ジカルボン酸（好ましくは(a)カルボキシル基がビシナルにあり（即ち隣接した炭素原子上に配置され）且つ(b)これらの隣接した炭素の少なくとも一方、好ましくは両方が前記不飽和の一部であるもの）、

(ii) 前記(i)の酸無水物又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ アルコールから誘導されたモノ若しくはジエステルのような、(i)の誘導体、

(iii) モノ不飽和 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ モノカルボン酸であって炭素-炭素二重結合がカルボキシル基に対する共役アリル、即ち



の構造のものである前記モノカルボン酸

並びに

(iv) 前記(iii)の $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ アルコールから誘導されたモノエステルのような(iii)の誘導体。

有用な官能性化合物であるそれらの好適な不飽和酸物質には、アクリル酸、クロトン酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、クロルマレイン酸、アコニット酸、クロトン酸、メチルクロトン酸、ソルビン酸、3-ヘキセン酸、10-デセン酸、2-ペンテン-1,3,5-トリカルボン酸、桂皮酸、並びにそれらの低級アルキル（例えば $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル）酸エステル、例えばマレイン酸メチル、フマル酸エチル、フマル酸メチル等が包含される。不飽和ジカルボン酸及びそれらの誘導体、特にマレイン酸、フマル酸及び無水マレイン酸が特に好ましい。

前に説明したように、前記した2成分多機能性粘度調整剤は、いくつかの方法で製造することができる。それぞれのコポリマーに別々に官能基をグラフトさせ、次いで官能化されたコポリマーを前記したブレンド比で機械的にブレンドすることができる。本発明の好ましい実施方法においては、2種のコポリマーを同時に官能化し、前記のブレンド比で同時

10

20

30

40

50

に押出機、マスチケーター又は反応器に供給することによってブレンドする。

押出プロセスは連続的であり、他方、マスチケータープロセスはバッチ式プロセスである。両者はポリマー-溶融物を用いて行なわれ、即ち、ポリマーをこの装置の高温高剪断条件において溶融させる。官能化は実質的に溶媒の不在下で行なわれる。反応器プロセスはマスチケーターバッチ式プロセスと類似したプロセスであるが、しかし、鉱油のような溶媒中にポリマーを溶解させてこのポリマーを官能化させる。もしも入手できるコポリマーの分子量よりも低い分子量が望まれるならば、押出機及びマスチケータープロセスは、有効なペルオキシド及び（又は）熱酸化によって引き起こされるコポリマーの分子量の低減をもたらすことができる。

高エチレン含有率ポリマーと低エチレン含有率ポリマーとのブレンドは2モードの分布のエチレン含有率を作り、この2モードの分布は、単一の平均エチレン含有率を有する単一のポリマーを作ることによっては達成することができない、ということが理解されるだろう。

遊離基グラフト化による官能化

遊離基誘発（即ち遊離基によって引き起こされる）グラフト化は、押出機又はマスチケーターを用いてポリマー-溶融物中に行なうことができ、また、慣用のバッチ式反応器を用いる場合には溶媒、好ましくは潤滑用鉱油中にポリマーを溶解させて行なうことができる。遊離基グラフト化は、ペルオキシド、ヒドロペルオキシド及びアゾ化合物のような遊離基開始剤、好ましくは約100より高い沸点を持ち、グラフト化温度範囲内において熱分解して遊離基を提供するものを用いて実施するのが好ましい。この開始剤は、ポリマーの総重量を基準として約0.005%～約1%の範囲のレベルで用いるのが一般的である。

一般的には、エチレン系不飽和カルボン酸物質、好ましくは無水マレイン酸を、コポリマーの重量を基準として約0.01%～約10%、好ましくは0.1～2.0%の範囲の量で用いる。前記のカルボン酸物質及び遊離基開始剤は、一般的に、1.0:1～30:1、好ましくは3.0:1～6:1の範囲の重量比で用いる。

コポリマーのグラフト化を反応器を用いて溶媒中に行なう場合、開始剤グラフト化は、窒素ガスシールによって得られるもののような不活性雰囲気下で実施するのが好ましい。グラフト化は空気存在下で実施することができるが、それによると、所望のグラフトポリマーの収率は、酸素が実質的にない不活性雰囲気下でのグラフト化と比較して一般的に低減する。グラフト化時間は通常約0.1～12時間、好ましくは約0.5～6時間、より好ましくは0.5～3時間の範囲である。

グラフト化プロセスにおいては、通常、初めにコポリマー溶液をグラフト温度に加熱し、その後前記した不飽和カルボン酸物質及び開始剤を攪拌しながら添加するが、それらの加熱の前に添加しておくこともできる。反応が完了した時に、過剰分の酸物質を不活性ガスによるバージ、例えば窒素スバージによって除去することができる。

グラフト化は潤滑用鉱油中で実施するのが好ましく、この鉱油はグラフト化工程の後に除去する必要はなく、続いてのグラフトポリマーとアミン物質との反応における溶媒として、そして潤滑用添加剤濃厚物を形成させるための最終製品用の溶剤として用いることができる。また、結合してグラフト化されたカルボキシル基を有する油は、アミン物質と反応させた時に、対応する誘導体に転化されるが、かかる誘導体は性能の向上には殆ど有用ではない。

マスチケーターを用いた官能化についての説明は米国特許第4735736号に見出すことができ、反応器を用いた鉱油のような溶媒中に溶解させたコポリマーの官能化についての説明は米国特許第4517104号に見出すことができる。これらの開示を参照用に本明細書に取り入れる。

対照的に、ポリマー-溶融物中、特に押出機を用いて実施される反応は、溶媒との副反応がないことによる最大化された反応速度及び最小化された反応器容量（希釈用溶媒がないため）、並びに最小化された滞留時間（反応の前及び後のそれぞれにおいて溶解工程及び回収工程がないため）によって特徴付けられる。

押出機グラフト化法は、本出願人に譲渡された「溶融加工装置における多段反応法（Mult

10

20

30

40

50

iple Reaction Process in Melt Processing Equipment)」という標題の1992年12月11日付け米国特許第989289号（ドケット参照番号 E - 296）に開示されている。

その開示を参照用に本明細書に取り入れる。

随意としての酸成分

（特にグラフト化されたポリマーを次いで1個より多くの反応性第1又は第2級窒素有するアミンによってアミン化する場合には、）グラフト化ポリマーの架橋又はゲル化を防止し又は最小限にするために、官能化ポリマー（官能化されたポリマー）に随意としての酸官能化低分子量ヒドロカルビル成分を添加して、誘導体化ポリマーの分子量生長を弱めることができる。このような物質を本明細書においては「生長調節剤」と称する。

好適な生長調節剤には、ヒドロカルビル基中に12～49個、好ましくは16～49個の炭素原子を有するヒドロカルビル置換無水琥珀酸又は琥珀酸、式 $RCOOH$ （ここで、 R は50～400個の炭素原子を有するヒドロカルビル基である）の長鎖モノカルボン酸、及びヒドロカルビル基中に50～400個の炭素原子を有する長鎖ヒドロカルビル置換無水琥珀酸又は琥珀酸が含まれる。

主として入手容易性及び低価格のために、カルボン酸又は酸無水物のヒドロカルビル部分、例えばアルケニル基は、 $C_2 \sim C_5$ モノオレフィンのポリマーから誘導されるのが好ましく、このポリマーは一般的に約140～6500、例えば700～約5000、特に好ましくは700～3000の分子量を有する。分子量950のポリイソブチレンが特に好ましい。

誘導体化ポリマー

誘導体化ポリマー（誘導体化されたポリマー）とは、非官能化ポリマー及び（又は）官能化ポリマーと比較して有意に向上された態様で1種以上の機能を果たすために化学的に変性されたものである。本発明の官能化ポリマーに付与されることが求められる主な新規の機能は、潤滑油組成物中における分散性である。

典型的には、誘導体化は、官能化ポリマーを化学的に変性することによって達成される。かかる誘導体化用化合物は、典型的には、アミン、ヒドロキシル、エステル、アミド、イミド、チオ、チオアミド、オキサゾリン又は反応性金属若しくは反応性金属化合物から誘導される塩の基を含む1種以上の基を含有する。

従って、誘導体化ポリマーは、前記した官能化ポリマーと求核試薬との反応生成物を包含することができ、この求核試薬は、モノ及びカルボン酸、エステル又は酸無水物の油溶性の塩、アミド、イミド、オキサゾリン及びエステルを形成させるためのアミン、アルコール、アミノアルコール、金属反応成分及びそれらの混合物を包含する。

誘導体化ポリマーに付与されることが求められる好ましい性質には、粘度調整（例えば、主として粘度調整及び付随する二次的な分散剤特性）が含まれる。

多機能性粘度調整剤は、それらの原料となるポリマーが後記するような分散性に寄与する基で官能化され且つ誘導体化された時に、付随する分散剤特性を有する。

本発明の官能化ポリマーを誘導体化することによって、潤滑剤組成物中に用いるのに好適な様々なタイプのMFVIを製造することができる。好ましいタイプのものには、本発明の官能化ポリマーをアミン化合物、例えば窒素含有化合物、フェノール及びアルコールのような有機ヒドロキシ化合物、並びに（又は）塩基性無機物質のような求核試薬によって誘導体化した反応生成物が包含される。

より特定的には、窒素又はエステル含有MFVIは、モノ及びジカルボン酸若しくは酸無水物又はそれらのエステル誘導体によって官能化された本発明のポリマーの油溶性の塩、アミド、イミド、オキサゾリン及びエステル又はそれらの混合物より成る群から選択されるものを含む。

MFVI添加剤成分を形成させるためには、少なくとも1種の官能化ポリマーを少なくとも1種のアミン、アルコール（ポリオールを含む）、アミノアルコール等と混合する。

アミン化合物からの誘導体化ポリマー

本発明の実施において有用な様々なアミンの中の1つのタイプのアミンは、2個以上の第1アミン基を持つものであり、ここで、これらの第1アミン基は未反応であってもよく、アミン基の1つがすでに反応していてもよい。

10

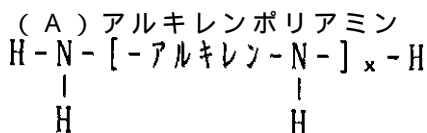
20

30

40

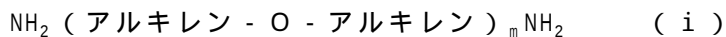
50

特に好ましいアミン化合物は、次式を有するものである：



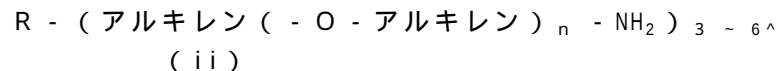
(ここで、 x は約 1 ~ 10、好ましくは約 2 ~ 7 の整数であり、アルキレン基は 2 ~ 7 個、好ましくは約 2 ~ 4 個の炭素原子を有する直鎖状又は分枝鎖状アルキレン基である)；

(B) ポリオキシアルキレンポリアミン



(ここで、 m は約 3 ~ 70、好ましくは 10 ~ 35 の値を有する)

及び



(ここで、 n は約 1 ~ 40 の値を有し、但し、 n の全部の合計は約 3 ~ 約 70、好ましくは約 6 ~ 約 35 であり、 R は 10 個までの炭素原子を有する 3 ~ 6 の原子価を持つ多価飽和炭化水素基である)

式 (i) 又は (ii) 中のアルキレン基は約 2 ~ 7、好ましくは約 2 ~ 4 個の炭素原子を有する直鎖又は分枝鎖であってよい。

前記の式 (A) のアルキレンポリアミンの例には、メチレンアミン、エチレンアミン、ブチレンアミン、プロピレンアミン、ペンチレンアミン、ヘキシレンアミン、ヘプチレンアミン、オクチレンアミン、その他のポリメチレンアミン、これらのアミンの環状及び高級同族体、例えばピペラジン、アミン - アルキル置換ピペラジン等が包含される。これらのアミンには、例えばエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラアミン、プロピレンジアミン、ジ(ヘプタメチレン)トリアミン、トリプロピレントトラアミン、テトラエチレンペンタアミン、トリメチレンジアミン、ペンタエチレンヘキサアミン、ジ(トリメチレン)トリアミン、2 - ヘプチル - 3 - (2 - アミノプロピル)イミダゾリン、4 - メチルイミダゾリン、1,3 - ビス - (2 - アミノエチル)イミダゾリン、ピリミジン、1 - (2 - アミノプロピル)ピペラジン、1,4 - ビス - (2 - アミノエチル)ピペラジン、 N,N - ジメチルアミノプロピルアミン、 N,N - ジオクチルエチルアミン、 N - オクチル - N' - メチルエチレンジアミン、2 - メチル - 1 - (2 - アミノプロピル)ピペラジン等が包含される。特に有用なエチレンアミンは、例えば「エンシクロピーディア・オブ・ケミカル・テクノロジー (Encyclopedia of Chemical Technology)」第 5 巻、第 898 ~ 905 頁 { 米国ニューヨーク州所在のインターサイエンス出版 (Interscience Publishers) 発行、1950 年 } に『エチレンアミン類 (Ethylene Amines)』の標題の下で記載されている。

前記の式 (B) のポリオキシアルキレンポリアミン、好ましくはポリオキシアルキレンジアミン及びポリオキシアルキレントリアミンは、約 200 ~ 約 4000、好ましくは約 400 ~ 約 2000 の範囲の平均分子量を有することができる。好ましいポリオキシアルキレンポリアミンには、約 200 ~ 2000 の範囲の平均分子量を有するポリオキシエチレン及びポリオキシプロピレンジアミン並びにポリオキシプロピレントリアミンが包含される。ポリオキシアルキレンポリアミンは商品として入手することができ、例えばジェファーソン・ケミカル社 (Jefferson Chemical Company, Inc.) から Jeffamine D - 230、D - 400、D - 1000、D - 2000、T - 403 等の商品名で得ることができる。

官能化ポリマーと反応させるのに用いることができる反応性化合物は、もちろん、グラフト化官能化化合物の性状に依存する。好ましいグラフト化官能化化合物、無水マレイン酸の場合には、酸無水物官能基と有利に反応するものが好適である。これには、アルコール、チオアルコール及びアミンが包含される。これらの中では、アミンが好ましい。生成するイミド化合物の安定性のために、第 1 アミンがより好ましい。第 1 アミン RNH_2 において、この R 基が最終生成物中に存在させることが望まれる官能基を含有するものが、特に好ましい。かかる生成物は 2 個の官能基を含有するが、第 1 アミンの反応によって生成する

10

20

30

40

50

イミド官能基は比較的不活性であり、R基中の官能基とポリマー主鎖との間の安定な結合としての働きをする。

第1アミン RNH_2 のR基中に含まれることによって生成物中に含まれることが望ましい官能基は、生成物に予定される用途に依存する。後記の実施例において、潤滑油用の多機能性粘度調整剤としての生成物の用途を例示する。この用途においては、第1アミン RNH_2 のR基が第3アミン官能基を含有することが望まれる。

R基が第3アミン官能基を含有する有用な第1アミン RNH_2 の例には、次のものが包含される。

- ・ N,N - ジメチルエチレンジアミン
- ・ N,N - ジエチルエチレンジアミン
- ・ N,N - ジメチル - 1,3 - プロパンジアミン
- ・ N,N - ジエチル - 1,3 - プロパンジアミン
- ・ 4 - アミノモルホリン
- ・ 4 - (アミノメチル)ピリジン
- ・ 4 - (2 - アミノエチル)モルホリン
- ・ 4 - (3 - アミノプロピル)モルホリン

10

R基が第2アミン官能基を含有する有用な第1アミン RNH_2 の例には、次のものが包含される。

- ・ N - メチルエチレンジアミン
- ・ N - エチルエチレンジアミン
- ・ N - フェニルエチレンジアミン
- ・ N - メチル - 1,3 - プロパンジアミン
- ・ N - フェニル - 1,2 - フェニレンジアミン
- ・ N - フェニル - 1,4 - フェニレンジアミン
- ・ 1 - (2 - アミノエチル)ピペラジン
- ・ 4 - (アミノメチル)ピペリジン

20

Rがアルコール官能基を含有する有用な第1アミン RNH_2 の例には、次のものが包含される。

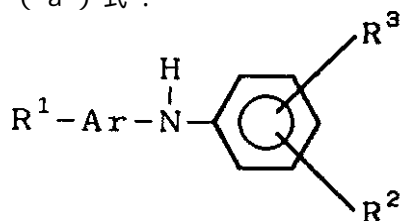
- ・ エタノールアミン
- ・ 2 - アミノ - 1 - プロパノール
- ・ 3 - アミノ - 1 - プロパノール
- ・ 2 - アミノ - 1 - ブタノール
- ・ 2 - アミノベンジルアルコール

30

本発明の実施においてグラフト化無水マレイン酸との反応のための好ましい反応性化合物は、4 - (3 - アミノプロピル)モルホリン及び1 - (2 - アミノエチル)ピペラジンである。

本発明の実施において有用なさらにその他のアミンには、以下のものより成る群からのアミノ芳香族ポリアミン化合物が包含される：

(a) 式：



40

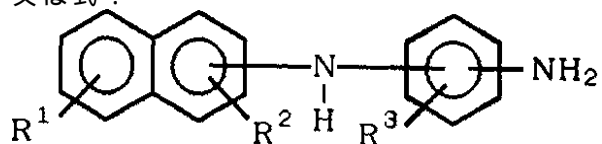
{ ここで、Arは芳香族性であり、

R^1 は水素、-NH-アリール、-NH-アルアルキル、4~24個の炭素原子を有する直鎖状又は分枝鎖状基（これはアルキル、アルケニル、アルコキシル、アルアルキル、アルカリール、ヒドロキシアルキル又はアミノアルキルであることができる）であり、

R^2 は NH_2 、 $-(\text{NH}(\text{CH}_2)_n-)_m-\text{NH}_2$ 、 $\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ 、-アリール- NH_2 （ここ

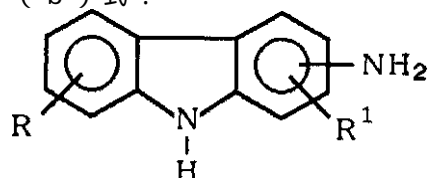
50

で、 n 及び m は 1 ~ 10 の値を有する) であり、
 R_3 は水素又は 4 ~ 24 個の炭素原子を有するアルキル、アルケニル、アルコキシル、アルアルキル若しくはアルカリールである }
 又は式 :



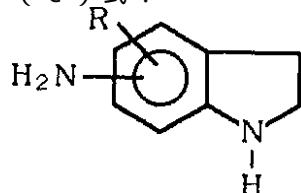
{ ここで、 R^1 R^2 及び R_3 は水素又は 1 ~ 10 個の炭素原子を有する直鎖状若しくは分枝鎖状炭化水素基 (これはアルキル、アルケニル、アルコキシル、アルカリール、アルアルキル、
 ヒドロキシアルキル又はアミノアルキルであることができる) である }
 で表わされる N - アリールフェニレンジアミン ;

(b) 式 :



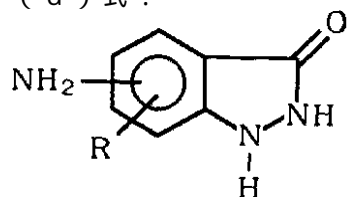
(ここで、 R 及び R^1 は水素又は 1 ~ 14 個の炭素原子を有するアルキル、アルケニル若しくはアルコキシル基を表わす)
 で表わされるアミノカルバゾール ;

(c) 式 :



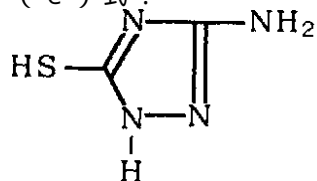
(ここで、 R は水素又は 1 ~ 14 個の炭素原子を有するアルキル基を表わす)
 で表わされるアミノインドール ;

(d) 式 :



(ここで、 R は水素又は 1 ~ 14 個の炭素原子を有するアルキル基である)
 で表わされるアミノインダゾリノン ;

(e) 式 :



で表わされるアミノメルカプトトリアゾール ;
 及び

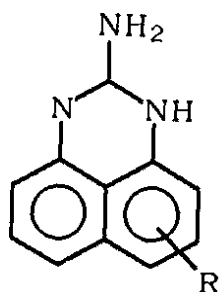
(f) 式 :

10

20

30

40



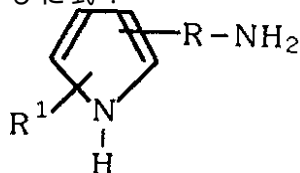
(ここで、Rは水素又は1～14個の炭素原子を有するアルキル若しくはアルコキシル基を表わす)

10

で表わされるアミノペリミジン。

特に好ましいN - アリールフェニレンジアミンは、N - フェニルフェニレンジアミン、例えばN - フェニル - 1,4 - フェニレンジアミン、N - フェニル - 1,3 - フェニレンジアミン、N - フェニル - 1,2 - フェニレンジアミン、N - ナフチルフェニレンジアミン、N - フェニルナフタリレンジアミン及びN' - アミノプロピル - N - フェニルフェニレンジアミンである。

その他の有用なアミンには、アミノチアゾール、アミンベンゾトリアゾール、アミノベンゾチアジアゾール及びアミノアルキルチアゾールより成る群からのアミノチアゾール、並びに式：



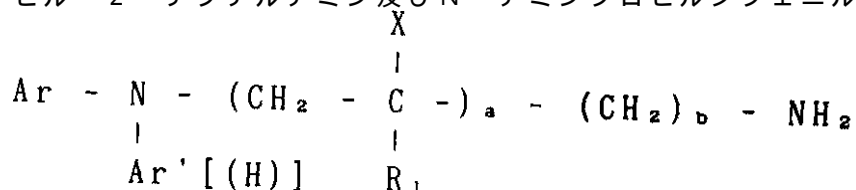
20

(ここで、Rは2～6個の炭素原子を有する二価アルキレン基であり、R¹は水素又は1～14個の炭素原子を有するアルキル基である)

で表わされるアミノピロールが包含される。

その他の有用なアミンには、フェノチアジン及びフェノチアジン誘導体、特に10 - アミノプロピルフェノチアジン、アミノ - 3 - プロピルアミノフェノチアジン、N - アミノプロピル - 2 - ナフチルアミン及びN - アミノプロピルジフェニルアミン並びに一般式：

30



(ここで、Ar及びAr'は互いに結合してそれらが結合している窒素と共に複素環構造を形成し、

R₁は水素原子、C₁～C₁₈直鎖状若しくは分枝鎖状アルキル基又は芳香族基であり、Xは水素原子、ハロゲン、OH又はNH₂基であり、a及びbは整数であり、aが0～5の間であり、bが0～6の間であり、aとbとの合計は1以上である)

40

のアミンが包含される。

誘導体化方法

前述のように、官能化は高エチレン含有率ポリマー及び低エチレン含有率ポリマーに対して別々に実施することもでき、また、高エチレン含有率ポリマーと低エチレン含有率ポリマーとを前記のブレンド比でブレンドし、次いで官能化することもできる。

後者の選択肢を採用する場合、誘導体化はブレンドに対して実施される。

前者の選択肢(別々の官能化)を採用する場合、別々に誘導体化し、最終的な誘導体化された生成物をブレンドするものと、別々に官能化されたコポリマーをブレンドし、このブレンドを同時に誘導体化するものとの追加の選択肢がある。

官能化されたエチレン - α - オレフィンコポリマーは、熔融状態で又は溶液中でアミンに

50

よって誘導体化することができる。熔融誘導体化もまた、押出機又はマスキケータを用いて実施することができる。

アミン化を押出機又はマスキケータを用いて行なう場合、条件は官能化工程のものと実質的に同じである。グラフト化工程の望まれない副生成物（これはアミン化の結果として望ましくない副生成物をもたらすことがある）を除去するために、アミン化の前にストリッピング工程を行なうことができる。

アミン化を反応器を用いて行なう場合、官能化ポリマーを溶液（例えば油）中、溶液重量を基準として典型的には約5～30重量%、好ましくは10～20重量%のポリマーの量で溶解させる。

従って、官能化ポリマーを約100～250、好ましくは170～230の温度に予備加熱し、前記アミン及び随意としての生長調節剤を添加し、温度を約1～10時間、通常は約2～約6時間維持する。 10

随意としてのキャッピング剤の使用

これらの多機能性粘度調整剤の多くは未反応の第1又は第3アミンを含有し、分子量の増大をこうむることがあり、この分子量増大は生成物のゲル化及び得られる油中濃厚物の粘度増加になって現われることがわかった。この理由のために、これらの生成物を C_{12} ～約 C_{16} ヒドロカルビン置換ジカルボン酸又は酸無水物でキャッピング又は後処理して分子量を安定化させるのが有用であることがわかった。

多機能性粘度調整剤濃厚物及び潤滑油組成物

完成品を形成させるか添加剤濃厚物を形成させるかに応じて、主要量の油性物質、例えば潤滑油又は炭化水素燃料に、本発明に従って製造された官能化ブレンド（官能化されたブレンド）又は誘導体化ブレンド（誘導体化されたブレンド）を少量、例えば全組成物の重量を基準として0.001～50重量%、好ましくは0.005～25重量%添加することができる。潤滑油組成物、例えば自動車又はディーゼルのクランク室潤滑油中に用いる場合には、誘導体化ブレンドを通常全組成物の約0.01～10重量%、例えば0.1～6.0重量%、好ましくは0.25～3.0重量%の範囲の濃度で存在させる。 20

前記の油組成物は、染料、潤滑油流動性向上剤（LOFI）、耐摩耗性添加剤、酸化防止剤、他の粘度指数向上剤、分散剤等のような他の慣用の添加剤を含有していてもよい。

前に説明したように、本発明の誘導体化ブレンドは、取扱いの容易さのために、油、例えば潤滑用鉱油中の濃厚物、例えば約5重量%～約50重量%まで、好ましくは7～25重量%の濃厚物の形で用いることもでき、また、前に説明したように油中で本発明の反応を実施することによってこの形で製造することもできる。本発明の生成物を押出機又はマスキケータを用いて熔融状態で製造した場合には、次いで生成物をペレット化し、次いでペレットを濃厚物を作るために溶解させるか又は潤滑油組成物中に直接溶解させることができる。 30

潤滑油流動性向上剤（LOFI）

本発明の粘度調整剤から作られる潤滑油処方物の低温性能を強化するために、粘度調整剤濃厚物に又は直接的に処方潤滑油（処方された潤滑油）に潤滑油流動性向上剤（LOFI）を添加することができる。

これらの潤滑油流動性向上剤は、流体が流動する温度又は流体を注ぐことができる温度を低下させる。代表的なLOFIには、フマル酸 C_6 ～ C_{18} ジアルキル-酢酸ビニルコポリマーが包含される。 40

好ましい潤滑油流動性向上剤は米国特許第4839074号に記載されている。その開示を参照のために本明細書に取り入れる。

随意としての分散剤成分

本発明の誘導体化ブレンドは、油の不在下又は油の存在下（例えば濃厚物中）の両方において、追加的な分子量の増大、架橋又はゲル化をこうむることがあるということがわかった。無灰分散剤の添加はこの問題を抑制することができることがわかった。好適な無灰分散剤は、米国特許第5102566号に開示されており、その開示を参照のための本明細書に取り入れる。コポリマーの重量を基準として0.01重量%～50重量%、又はコポリマー濃厚物 50

の重量を基準として0.01～5重量%の量が有効である。好適な分散剤には、高分子量アルケニルスクシンイミド、例えば油溶性ポリイソブチレン-無水琥珀酸とテトラエチレンペンタアミンのようなエチレンアミンとの反応生成物及びその硼酸塩が包含される。分散剤の好適なポリマー分子量は700～約3000、好ましくは900～2500の範囲であることができる。好ましい分散剤は、分子量の950の硼酸塩化アルケニルスクシンイミドである。

生成物の形態

本発明の別の利点は、潤滑油用のペレット化された多機能性粘度調整剤の製造を可能にすることである。ほとんどの多機能性粘度調整剤は油溶液中で製造され、販売され、そのまま輸送される。これはかかる物質を輸送する費用を有意に増加させる。さらに、初期ポリマー主鎖を溶液状にするためには、強い混合が必要である。現行の方法によって製造されるペレットは、必要な油溶液なしでばらで容易に輸送することができる。また、このペレットは非常に容易に潤滑油中に溶解し、存在するブレンド方法よりも少ない混合を必要とする。本発明のさらなる局面は、コポリマーペレットにこのペレットが粘着するのを防止するための物質をダスティングすることである。ダスティング剤には、エチレン-酢酸ビニルコポリマー及びステアリン酸カルシウムが包含される。

前に説明したように、前記の油組成物は随意に流動点降下剤、耐摩耗性添加剤、酸化防止剤、他の粘度指数向上剤、分散剤、腐蝕防止剤、消泡剤、清浄剤、防錆剤、摩擦調整剤等のような他の慣用の添加剤を含有することができる。

これらの慣用の添加剤を含有する場合の組成物は、典型的には、それらの通常の付随する機能をもたらすのに有効な量で、ベース油中にブレンドされる。かかる添加剤の代表的な有効量を以下に示す。

添 加 剤	活 性 成 分 重 量 % (広 い 範 囲)	活 性 成 分 重 量 % (好 ま し い 範 囲)
粘 度 調 整 剤	0.01～12	0.01～ 4
腐 蝕 防 止 剤	0.01～ 5	0.01～1.5
酸 化 防 止 剤	0.01～ 5	0.01～1.5
分 散 剤	0.1 ～20	0.1 ～10
流 動 点 降 下 剤	0.01～ 5	0.01～1.5
消 泡 剤	0.001～ 3	0.001～0.10
耐 摩 耗 性 添 加 剤	0.001～ 5	0.001～2.0
摩 擦 調 整 剤	0.01～ 5	0.01～1.5
清 浄 剤 / 防 錆 剤	0.01～10	0.01～ 3
ベ ー ス 鉱 油	残 部	残 部

ここに表わされたこれらの百分率は全て、その添加剤の活性成分含有率、及び(又は)添加剤パッケージ若しくは処方物の総重量(これは各添加剤の活性成分重量と全油若しくは希釈剤の重量との合計である)を基準とする。

本発明の誘導体化ブレンドは、これらのコポリマーが溶解又は分散するベース油を用いた潤滑油組成物中に、その主な有用性を見出す。

従って、本発明の添加剤はまた、合成ベース油に好適に組込むこともできる。

本発明の添加剤は、任意の有効量、即ち分散又は粘度指数向上-分散に有効な量で、完全

処方潤滑油組成物中に添加することができるが、かかる有効量とは、潤滑油組成物にこの組成物の重量を基準として典型的には約0.01～約10重量%、好ましくは0.1～6.0重量%、より好ましくは0.25～3.0重量%の添加剤量をもたらすのに十分な量であることが企図される。

本発明の技術によって向上させることができるベースストック、例えば潤滑油には、それぞれについて、低温性能〔例えば流動点、及びミニロータリー粘度測定（MRV - TP - 1）のような低速冷却試験における結果〕が最大になる特徴的な模範的エチレン重量割合があることが見出されるだろう。同様に、コールドクランキングシミュレーター試験（CCS）によって測定した時に低温性能が最大になる特徴的な模範的エチレン含有率がある。本発明の多機能性粘度向上剤は、潤滑剤組成物中に単独で用いることもでき、また、最良の低温性能を得るためにその他の非官能化粘度調整剤若しくは他の多機能性粘度調整剤と組合せて用いることもできる。

10

以下の実施例は、低温性能を最もよく向上させる方法及び先行技術を越える向上を示す。

実施例

下記の例Ⅰ及びⅡは本発明の有用な具体例を例示するものであり、これらの例においては、ペルオキシドの熱分解によって開始される、高エチレンのエチレン - プロピレンコポリマー及び低エチレンのエチレン - プロピレンコポリマーの無水マレイン酸によるグラフト化を、対向回転二軸スクルー押出機の第1反応帯域において実施する。次いで、グラフト化ポリマーを第2反応帯域において第1アミンによってイミド化する。

コポリマーと無水マレイン酸との反応については、アトケム・ノース・アメリカ（Atochem North America）からのLUPERSOL（登録商標）130を開始剤として用いる。これは活性成分として2,5 - ジメチル - 2,5 - ジ - （*t* - ブチルペルオキシ） - 3 - ヘキシン90～95重量%を含有する。

20

次のエチレン - プロピレンコポリマーを用いた。

エチレン - プロピレンコポリマー A：

エクソン・ケミカル・カンパニーによってVISTALON（登録商標）457として販売されているエチレン含有率 = 43重量%、数平均分子量（ M_n ） = 約80000、230 において10kgの荷重について測定した時の熔融流量 = 14g/10分、ムーニー粘度 ML_{1+4} （125） = 28のもの。

エチレン - プロピレンコポリマー B：

エクソン・ケミカル・カンパニーによってMDV 90 - 9として販売されている、エチレン含有率 = 70重量%、数平均分子量（ M_n ） = 約60000、230 において2.16kgの荷重について測定した時の熔融流量 = 12g/10分、ムーニー粘度 ML_{1+4} （125） = 18のもの。

30

グラフト化コポリマーのイミド化のために用いたアミンは、テキサコ・ケミカル・カンパニー（Texaco Chemical Company）から購入した4 - （3 - アミノプロピル）モルホリンである。このアミン化合物は第1アミン官能基1個及び第3アミン官能基1個を含有する。第1アミンとグラフト化無水マレイン酸との反応によってイミドを生成させた場合、第3アミン官能基がポリマー中に導入されることは当業者には明白だろう。イミドを生成させるためのその反応によって、第1アミン基の塩基性は失われるが、しかし第3アミンはもちろん塩基性のままであり、塩基として例えば酸と反応するだろう。この理由のために、生成物のイミドは塩基の性質を示すポリマーであり、自動車用潤滑油において有用である。この用途において、第3アミンは使用中に油の酸化によって発生する酸性物質種と反応すると考えられ、その上、そうすることによって、部品中にスラッジが堆積するのを減少させ、それによってエンジン部分の摩耗の望ましい減少に寄与する。また、イミドのポリマー性は潤滑油の粘度の望ましい調整に寄与する。このタイプの製品は自動車用潤滑油添加剤として用いた時に1つより多くの機能を果たすと認められ、一般的に多機能性粘度調整剤と称される。

40

このアミン又は類似のアミンを反応させることによって、コポリマー A 及びコポリマー B は共に、多機能性粘度調整剤として有用な生成物を与える。コポリマー A から製造されるものは異なる処方油低温性質を有する。これはコポリマー結晶度が低いこと（この低い結晶度はエチレン及びプロピレンのモル含有率がほぼ同等であることからもたらされる）並

50

びにエチレン - プロピレンランダムコポリマーについての結晶度が結果的に最も低くなることの結果である。

例 I

エチレン - プロピレンコポリマー A を乾燥用押出機から押出 - 反応器のホッパーに100kg/時間の速度で供給した。また、水も100g/時間の速度でこのホッパーに供給した。液化無水マレイン酸を1.95kg/時間の速度で約7のL/Dにおいて注入バルブを介して反応器に供給した。L/Dとは、押出機バレルに沿った距離を規定するために用いられる用語であり、押出機の長さ対押出機バレルの直径の比に関連する。LUPERSOL 130を約17のL/Dにおいて注入バルブを介して80g/時間の速度で供給した。このLUPERSOL 130は、ISOPAR (登録商標) V 鉱油中の50重量%溶液として供給した。4 - (3 - アミノプロピル) モルホリンを第2の反応帯域に3.9kg/時間の速度で約46のL/Dにおいて供給した。グラフト化工程及びアミン化工程の副生成物は、押出機に沿ったベント帯域から除去した。バレル内の温度は240 ~ 295 の範囲に保った。

ペレット化させた生成物の試料 (MFVM - A) を採取し、ソルベント130ニュートラルベースストック中に10重量%の濃度で溶解させて、多機能性粘度調整剤濃厚物を得た。

例 II

エチレン - プロピレンコポリマー B を乾燥用押出機から押出 - 反応器のホッパーに100kg/時間の速度で供給した。また、水も100g/時間の速度でこのホッパーに供給した。液化無水マレイン酸を1.65kg/時間の速度で約7のL/Dにおいて注入バルブを介して反応器に供給した。LUPERSOL 130を約17のL/Dにおいて注入バルブを介して125g/時間の速度で供給した。このLUPERSOL 130は、ISOPAR (登録商標) V 鉱油中の50重量%溶液として供給した。4 - (3 - アミノプロピル) モルホリンを第2の反応帯域に3.8kg/時間の速度で約46のL/Dにおいて供給した。グラフト化工程及びアミン化工程の副生成物は、押出機に沿ったベント帯域から除去した。バレル内の温度は295 ~ 305 の範囲に保った。

ペレット化させた生成物の試料 (MFVM - B) を採取し、ソルベント130ニュートラルベースストック中に10重量%の濃度で溶解させて、多機能性粘度調整剤濃厚物を得た。

MFVM - A 及びMFVM - B の濃厚物を用いて10W40潤滑油処方物を調製した。さらに、MFVM - A 及びMFVM - B の濃厚物の混合物 (例えばMFVM - A90重量%/MFVM - B10重量%、MFVM - A80重量%/MFVM - B20の重量%等) を用いて処方物を調製した。

処方された油 (処方油) は、慣用の商品として入手できる分散剤、清浄インヒビター、酸化防止剤、耐摩耗性添加剤及び希釈剤を含む実験用清掃インヒビターパッケージ9% ; 商品として入手できるソルベントニュートラル140及び130ベースストック (それぞれ、75.4重量%及びほぼ4.5重量%) ; 並びにECA - 11039潤滑油流動性向上剤 (0.4重量%) を含有する。ECA - 11039はエクソン・ケミカル・カンパニーによって製造されており、商品として入手できる。処方油のベースストック比及び動粘度は一定に保った。

図1及び図2のデータは、様々な量のMFVM - A 及びMFVM - B を含有させた10W40潤滑油の性質を示す。

図1はコールドクランキングシミュレーター試験 (CCS、ASTM試験方法D - 2602) の結果を示し、これは低温 (-20) における潤滑油の動学的粘度の尺度である。これらの結果は、MFVM - A を使用した場合よりも、MFVM - B を使用した場合の方が、より低い好ましいCCS値が得られることを示す。

図2は、100 において12.5 ~ 16.3cStの10W40動粘度範囲に潤滑油を増粘するために必要な含有率は、MFVM - A と比較してMFVM - B の方が低いということを示す。

図1及び2に報告された結果だけを見れば、MFVM - B のみを含有させた潤滑油が好ましいということになる。

しかしながら、図3は、エッソ (ESSO) ベースストックを用いた10W40油中でのMFVM - A 、MFVM - B 及びそれらの混合物の粘度測定性能を示す。これらのデータは、MFVM - B 単独では流動点 (ASTM試験法D - 97) に合格せず、他方MFVM - A は単独で合格することを示す。図3はまた、ミニロータリー粘度測定装置を用いた低速冷却動学的粘度試験 (MRV - TP1) についての結果をも示す。この試験においては、処方油試料を、低温、例えば - 25

10

20

30

40

50

において、標準サイクル及び試運転を通じてゆっくり冷却する（ASTM試験法 D - 4684、TP - 1 冷却プロファイル）。

この試験では、MFVM - A は単独では合格せず、MFVM - B は単独で合格する。

従って、これらの試験基準を用いると、MFVM - A 及び MFVM - B はいずれも単独では所望の性能基準を満たさない。図 3 はまた、他の様々な 10W40 処方油中での MFVM - A 及び MFVM - B の平均粘度性能をも示す。

これらのデータは、MFVM - A 及び MFVM - B がいずれも単独では商品として入手できる全てのベースストック中で性能目標を満たさないことを確認する。

驚くべきことに、MFVM - A と MFVM - B とを混合することによって、図 3 のデータによっても示されたように、流動点目標及び MRV - TP - 1 目標を満たすことができるということが 10
わかった。

さらに、混合物中に MFVM - B を用いることによって、その使用に関連して、前記したように MFVM 含有率を低くすることができるという利点及び CCS 粘度値についての利点という効果を得ることも可能になる。

例えば、60 重量 % / 40 重量 % の MFVM - B / MFVM - A は、図 3 に示したように流動点及び MRV - TP - 1 の両方に合格し、さらに、CCS 及び全 MFVM 含有率における効果を示す。

例 III

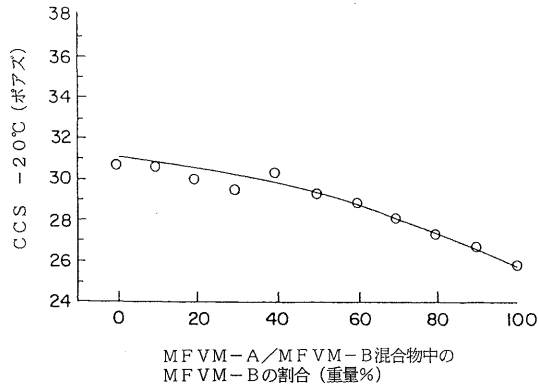
例 I 及び例 II におけるものと実質的に同じコポリマー A 及びコポリマー B の 45/55 重量 % の混合物を初めに調製し、次いで、例 I 及び例 II におけるものと実質的に同じ押出反応器中で官能化し、誘導体化した。ペレット化した生成物の試料をエクソンのソルベルト 100 20
ニュートラルベースストック中に 9.8 重量 % に等しい量で溶解させて、多機能性粘度調整剤濃厚物を作った。また、硼酸塩化された分子量 950 のポリイソブチレン - スクシンイミド分散剤（ECA - 5025）3 重量 % をも含有する第 2 の濃厚物も作った。ECA - 5025 はエクソン・ケミカル・カンパニーによって製造されている、商品として入手できる製品である。

80 において貯蔵された両濃厚物の 100 における動粘度を、初期段階で、1 週間後に、2 週間後に、そしてその後は 2 週間毎に、合計 8 週間の期間測定した。

図 4 のデータが示すように、多機能性粘度調整剤を単独で含有する濃厚物（ベースケース）は実質的な粘度の上昇を示した。多機能性粘度調整剤及び 3 重量 % の分散剤を含有する試料は、ベースケースよりも実質的に低い粘度増加を示した。

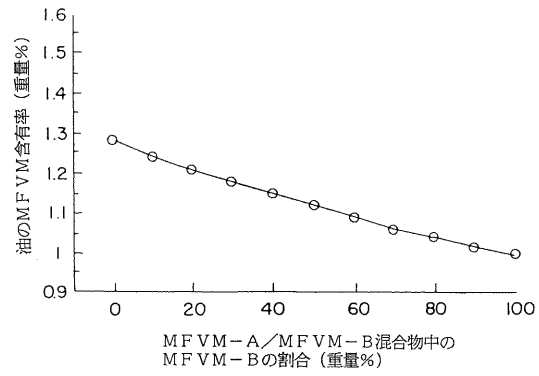
【図 1】

FIG.1



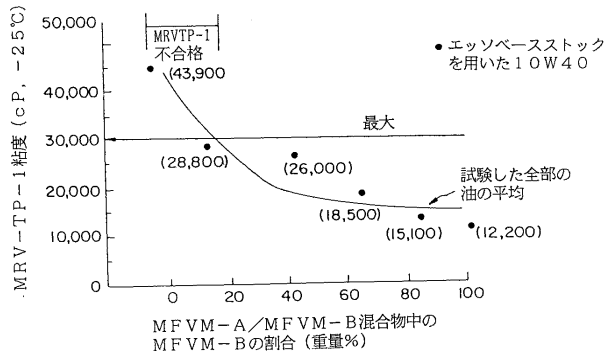
【図 2】

FIG.2



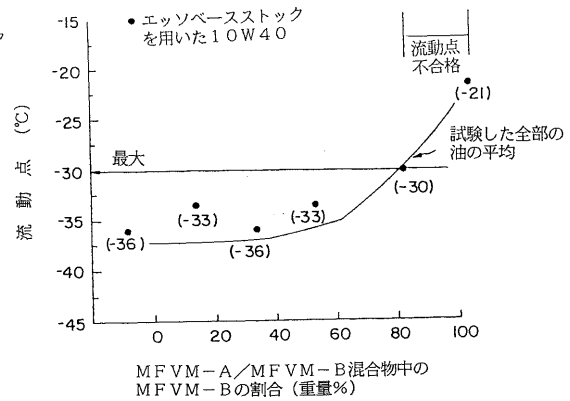
【図 3 B】

FIG. 3B



【図 3 A】

FIG. 3A



【図 4】

FIG.4

増加	初期	1週	2週	4週	6週	8週	%
ベースケース	783	830	884	945	998	1008	28.7
ベースケース+ 3重量%分散剤	700	702	700	716	740	746	6.6

フロントページの続き

- (72)発明者 ブライス, ポール
イギリス国 オーエクス14 3アールティール, オクソン, アピングドン, ギャリー フィールド
22
- (72)発明者 セアリス, スティーブン ジェイムズ
イギリス国 オーエクス12 9ビーキュー, オクソン, ウォンテッジ, ウォズブロ アベニュー
56
- (72)発明者 ストルグリンスキ, マーク ジョゼフ
アメリカ合衆国 08807 ニュージャージー, ブリッジウォーター, ローリング ノルズ ウェ
イ 379
- (72)発明者 ガーディナー, ジョン ブルック
アメリカ合衆国 07092 ニュージャージー, マウンテンサイド, ストローニー ブルック レ
イン 1364

審査官 山本 昌広

- (56)参考文献 特開昭47-177(JP, A)
欧州特許出願公開第491456(EP, A1)
欧州特許出願公開第440506(EP, A1)
欧州特許出願公開第400866(EP, A1)
特開昭57-187304(JP, A)
特開昭64-85246(JP, A)
特開平1-148336(JP, A)
特開平1-284593(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C10M133/16
C10M133/56
C10M129/26 - 129/64
C10M129/92 - 129/94
C10M133/04 - 133/14
C10M133/54
C10M143/00 - 143/18
C10M159/12
C10N 20:04
C10N 30:02 - 30:04
C10N 40:25 - 40:28