

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6630652号  
(P6630652)

(45) 発行日 令和2年1月15日(2020.1.15)

(24) 登録日 令和1年12月13日(2019.12.13)

(51) Int.Cl. F I  
**C 1 O M 163/00 (2006.01)** C 1 O M 163/00  
 C 1 O M 133/56 (2006.01) C 1 O M 133/56  
 C 1 O M 159/20 (2006.01) C 1 O M 159/20  
 C 1 O M 133/08 (2006.01) C 1 O M 133/08  
 C 1 O M 133/06 (2006.01) C 1 O M 133/06

請求項の数 13 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-196246 (P2016-196246)  
 (22) 出願日 平成28年10月4日(2016.10.4)  
 (65) 公開番号 特開2017-71769 (P2017-71769A)  
 (43) 公開日 平成29年4月13日(2017.4.13)  
 審査請求日 令和1年10月3日(2019.10.3)  
 (31) 優先権主張番号 14/874,688  
 (32) 優先日 平成27年10月5日(2015.10.5)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 米国 (US)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 500010875  
 インフィニウム インターナショナル  
 リミテッド  
 イギリス オックスフォードシャー オー  
 エックス13 6 ビービー アービングド  
 ン ミルトン ヒル ビーオーボックス  
 1  
 (74) 代理人 100086771  
 弁理士 西島 孝喜  
 (74) 代理人 100088694  
 弁理士 弟子丸 健  
 (74) 代理人 100094569  
 弁理士 田中 伸一郎  
 (74) 代理人 100084663  
 弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 潤滑油組成物の配合用添加剤濃縮物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

潤滑油添加剤濃縮物であって、(i) ポリアミンと、1,300 ~ 2,500ダルトンの数平均分子量(Mn)および少なくとも50%の末端ピニリデン含有率を持つポリブテンおよびマレイン酸無水物から、エンマレイン酸処理工程を通して誘導されるポリブテニル琥珀酸無水物(PIBSA)とのポリブテニルスクシンイミド反応生成物である分散剤；(ii) ASTM D2896で測定された活性物質ベースで300 ~ 900mg KOH/gという全塩基価(TBN)を持つ過塩基化マグネシウムコロイド状洗浄剤；およびC<sub>14</sub> ~ C<sub>24</sub>炭化水素のヒドロキシルアルキルアルキルアミンの少なくとも1種、C<sub>13</sub> ~ C<sub>24</sub>炭化水素のヒドロキシルアルキルアルキルエーテルアミンの少なくとも1種、C<sub>13</sub> ~ C<sub>24</sub>ヒドカルビル置換基を持つトリエタノールアミン由来のアルキルエステルアミンの少なくとも1種、非塩基性脂肪酸アミドの少なくとも1種、及びこれらの混合物から選択される有機摩擦調整剤(iii)を含む、該濃縮物における分散剤(i)および過塩基化マグネシウムコロイド状洗浄剤(ii)の総計質量%が、15 ~ 50質量%であり；(i):(ii)の質量比が、1:1 ~ 6:1であり；かつ該濃縮物が、2質量% ~ 10質量%の有機摩擦調整剤(iii)を含み、該濃縮物の残部が、ベースオイルおよび分散剤(i)、過塩基化マグネシウムコロイド状洗浄剤(ii)および有機摩擦調整剤(iii)以外の添加剤を含む、前記潤滑油添加剤濃縮物。

【請求項 2】

分散剤(i)が、下記式(1)に従った1.3 ~ 2.2の官能価(F)を持つ、請求項1に記載の潤滑油添加剤濃縮物：

$$F = (SAP \times Mn) / ((1122 \times A.I.) - (SAP \times MW)) \quad (1)$$

(式中、SAPは鹼化価(即ち、ASTM D94に従って決定される、1gの該琥珀酸-含有反応生成物中の酸基の完全な中和において消費されるKOHのミリグラム数)であり；Mnは出発オレフィンポリマー(ポリブテン)の数平均分子量であり；A.I.は該琥珀酸-含有反応生成物に係る有効成分の百分率であり(残部は未反応のポリブテンおよび希釈剤である)；またMWはそのジカルボン酸-生成部分の分子量(マレイン酸無水物については98)である。 )。

【請求項 3】

分散剤(i)が、1.2～3.0の分子量分布(MWD)を持つポリブテンから誘導される、請求項1又は2に記載の潤滑油添加剤濃縮物。

【請求項 4】

過塩基化マグネシウムコロイド状洗浄剤(ii)が、(a) スルホネート；(b) フェネート；および(c) ヒドロキシベンゾエート界面活性剤から選択される1種またはそれ以上の界面活性剤から誘導される、請求項1、2又は3に記載の潤滑油添加剤濃縮物。

【請求項 5】

過塩基化マグネシウムコロイド状洗浄剤(ii)が、2種またはこれを超える異なる界面活性剤から誘導される、請求項4に記載の潤滑油添加剤濃縮物。

【請求項 6】

マグネシウムおよびカルシウム洗浄剤の混合物を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の潤滑油添加剤濃縮物。

【請求項 7】

有機摩擦調整剤(iii)と、(iii)以外の有機摩擦調整剤との混合物を含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の潤滑油添加剤濃縮物。

【請求項 8】

前記濃縮物中の有機摩擦調整剤の全濃度が、4質量%～10質量%である、請求項1～7のいずれか1項に記載の潤滑油添加剤濃縮物。

【請求項 9】

更に、150～1,200ダルトンという数平均分子量(Mn)を持つヒドロカルビルまたはヒドロカルベニル基から誘導される、低分子量ヒドロカルビルまたはヒドロカルベニル置換スクシンイミドまたは琥珀酸無水物相溶性助剤をも含む、請求項1～8のいずれか1項に記載の潤滑油添加剤濃縮物。

【請求項 10】

0.25質量%～8質量%の前記相溶性助剤を含む、請求項9記載の潤滑油添加剤濃縮物。

【請求項 11】

前記相溶性助剤が、オクタデセニル琥珀酸無水物(ODSA)、またはポリイソブテニル琥珀酸無水物(PIBSA)、またはこれらの混合物である、請求項9又は10に記載の潤滑油添加剤濃縮物。

【請求項 12】

更に、亜鉛-リン磨耗防止剤、モリブデン-含有磨耗防止剤および/または摩擦調整剤、酸化防止剤、粘度調整剤および流動点降下剤からなる群から選択される、少なくとも1種の追加の添加剤をも含む、請求項1～11のいずれか1項に記載の潤滑油添加剤濃縮物。

【請求項 13】

潤滑油添加剤濃縮物に保存安定性を与えるための、ASTM D2896で測定された活性物質ベースで300～900mg KOH/gという全塩基価(TBN)を持つ過塩基化マグネシウムコロイド状洗浄剤(ii)の使用であって、

潤滑油添加剤濃縮物が(i) ポリアミンと、1,300～2,500ダルトンの数平均分子量(Mn)および少なくとも50%の末端ビニリデン含有率を持つポリブテンおよびマレイン酸無水物から、エンマレイン酸処理工程を通して誘導されるポリブテニル琥珀酸無水物とのポリブテニルスクシンイミド反応生成物である分散剤；およびC<sub>14</sub>～C<sub>24</sub>炭化水素のヒドロキシアルキルアルキルアミンの少なくとも1種、C<sub>13</sub>～C<sub>24</sub>炭化水素のヒドロキシアルキルアルキルエーテルアミンの少なくとも1種、C<sub>13</sub>～C<sub>24</sub>ヒドロカルビル置換基を持つトリエタノール

10

20

30

40

50

アミン由来のアルキルエステルアミンの少なくとも1種、非塩基性脂肪酸アミドの少なくとも1種、及びこれらの混合物から選択される有機摩擦調整剤(iii)を含有し、該濃縮物における分散剤(i)および過塩基化マグネシウムコロイド状洗浄剤(ii)の総計質量%が、15~50質量%であり；(i):(ii)の質量比が、1:1~6:1であり；かつ該濃縮物が、2質量%~10質量%の有機摩擦調整剤(iii)を含む、前記使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、潤滑油組成物の配合用保存安定性添加剤濃縮物に係り、該添加剤濃縮物は、高度に反応性のポリブテンから熱的に誘導される分散剤を、過塩基化マグネシウムコロイド状洗浄剤および有機摩擦調整剤と共に含む。

10

【背景技術】

【0002】

乗用車およびヘビーデューティディーゼルエンジン用クランクケース潤滑油は、夫々のエンジンに係る最適機能および保護に必要とされる一連の性能特性を該潤滑油に与える多数の添加剤を含んでいる。個々の添加剤各々は、該潤滑油中の他の添加剤の機能を妨害することなしに、設計された性能上の利益を与える必要がある。各添加剤群(例えば、分散剤または洗浄剤)において、構造、例えば分子量、金属の型、疎水性/親水性バランス等において異なる、多数の選択肢が利用可能である。任意の与られた配合物に対する該添加剤の選択は、該個々の添加剤の相対的な性能特性並びに該オイル中に存在する他の添加剤との相乗作用または拮抗作用両者を考慮する必要がある。

20

多数の添加剤を含有する添加剤パッケージは、典型的に、ある範囲に及ぶベースストックの導入が、様々な粘度のグレード、性能レベルおよびコストを目標として設定することを可能とするように、濃縮物の形状で潤滑油の配合者等に販売されている。これは、上記選択された添加剤が、該濃縮物中で相互に相溶性であって、添加剤パッケージの不安定性および相分離を回避する必要がある点において、更に厄介な問題を引起す。この問題は、エンジン潤滑油の燃料経済性を高めようとのキャンペーンにより、深刻なものとなっており、このことは、該エンジン内の内部摩擦を減じるために、有機摩擦調整剤のより高濃度での使用へと導いた。有機摩擦調整剤は、典型的に高度に界面活性であり、また該濃縮物中の他の極性添加剤と強力に相互作用する。具体的には、特定のポリマー系分散剤および/または特別な過塩基化コロイド状洗浄剤と、大量の有機摩擦調整剤との組合せは、特に高温における長期保存後に、添加剤濃縮物中で相分離を引起す可能性がある。これら添加剤の全ては、スラッジおよびデポジットを制御し、該潤滑油の塩基度を維持し、かつ摩擦を減じることを要求されるが、濃縮物におけるこのような添加剤の組合せでの使用は、該個々の添加剤同士の高レベルの相互作用のために、困難な要求を提起する。

30

【0003】

幾つかの場合において、性能の観点から最も望ましい添加剤構成は、その他の代替物に比較して、上記濃縮物中でより一層強力に相互作用する。例えば、熱的「エン」反応を通して官能化され、かつポリアミンで誘導体化された、狭い分子量分布を持つポリマーから誘導された高分子量分散剤が、塩素-支援法を通して官能化された、より広い分子量分布を持つポリマーから誘導された対応する分散剤と比較して、コロイド状洗浄剤および高濃度の有機摩擦調整剤をも含有する濃縮物において、相分離に対してより一層敏感であることが、予想外のことに見いだされた。しかし、分散剤に係る前者の群の使用は、幾つかの用途において、例えば米国特許第6,743,757号および同第6,734,148号において記載されているように、残留塩素を排除し、また最適なピストンデポジットコントロールを与えるのに特に好都合となる。同様に、特に有利な有機摩擦調整剤のグリセロールモノオレエート(GMO)は、とりわけ、効果的な摩擦低下を与えるのに必要とされるよりも低い濃度にて存在する場合においてさえも、高分子量分散剤および/または過塩基化コロイド状洗浄剤を含有する添加剤濃縮物において相分離を誘発する傾向がある。このことは、GMOの、最新式エンジンに対する燃料経済性添加剤としての使用を制限する。

40

50

## 【 0 0 0 4 】

米国特許第7,786,060号は、過塩基化カルシウムスルホネート洗浄剤および高濃度の有機摩擦調整剤、例えばグリセロールモノオレエートおよび/またはエトキシ化牛脂アミン(ETA)を含有する、安定な添加剤濃縮物の形成に関連する問題を解説している。該特許において示されているように、僅かに1.1質量%および1.7質量%の上記各摩擦調整剤(全体で2.8質量%)を含む濃縮物は、高温における長期安定性テストにおいて不合格であった。該テストの全期間に渡る、これら摩擦調整剤を3.4質量%含む濃縮物の十分な安定性は、5.6~11.1質量%のヒドロカルビルフェノールアルデヒド縮合物を添加することによってのみ達成できた。米国特許付与前公表第2014/0179570号；同第2014/0179572号およびEP 2746374は、規定された構造を持つ、アミドエステル、アミド-アミドまたはアミド-カルボキシレート摩擦調整剤を含有する添加剤の組合せを含むエンジンオイル組成物を記載している。米国特許付与前公表第2014/0045734号は、溶解性不十分なリンベースの摩擦調整剤を含む機能性流体組成物の安定化を記載している。スクシンイミド分散剤および過塩基化洗浄剤を含む曇り防止組成物を製造するための高温プレブレンド法が、米国特許第5,451,333号に記載されており、該方法は、またある範囲に及ぶエステル、アミド、金属、リンまたは硫黄-含有摩擦調整剤を含むその他の添加剤の存在をも可能とする。

最新のクランクケース潤滑油を配合するのに必要とされる、必要な高レベルのポリマー分散剤、コロイド状洗浄剤および摩擦調整剤を放出することのできる添加剤濃縮物に対する必要性が残されており、該添加剤濃縮物は、好ましくは高レベルでの相溶性助剤(compatibility aid)を添加する必要なしに、高温にて長い保存期間の後においてさえ安定なままであり、該相溶性助剤は、それ自体は完全に配合された潤滑油組成物に何らかの性能増強特性を与えることはない。

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 5 】

本発明は、添加剤濃縮物を対象としており、該添加剤濃縮物は、(i) 50%を超える末端ビニリデン含有率を持つ高分子量ポリイソブチレンから誘導され、熱的「エン」反応を通してマレイン酸無水物により官能化され、かつポリアミンで誘導体化されたスクシンイミド分散剤；(ii) 過塩基化マグネシウムコロイド状洗浄剤；および少なくとも1種のヒドロキシアールキラルアルキルアミン、少なくとも1種のヒドロキシアールキラルアルキルエーテルアミン、少なくとも1種のトリエタノールアミン由来のアルキルエステルアミン、少なくとも1種の非塩基性脂肪酸アミド、またはこれらの混合物から選択される摩擦調整剤(iii)を含む有機摩擦調整剤を、特定の濃度範囲または比にて含む。意外にも、このような添加剤濃縮物は、高温で保存された場合においてさえ、長期安定性を維持し、一方で、該濃縮物を用いて配合したクランクケース潤滑油において、優れたスラッジおよびデポジットコントロール性および低摩擦特性を実現するのに十分な量の添加剤を与えることが分かった。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 6 】

本発明の第一の局面に従えば、潤滑油添加剤濃縮物が提供され、該添加剤濃縮物は、(i) ポリアミンと、約1,300~約2,500ダルトンの数平均分子量(Mn)および少なくとも約50%の末端ビニリデン含有率を持つポリブテンおよびマレイン酸無水物から、熱的または「エン」マレイン酸処理(maleation)法を通して誘導されるポリブテニル琥珀酸無水物(PBSA)とのポリブテニルスクシンイミド反応生成物である分散剤；(ii) 約300~約900mg KOH/g(A.I.ベースで)という全塩基価(TBN)を持つ過塩基化マグネシウムコロイド状洗浄剤；および少なくとも1種のヒドロキシアールキラルアルキルアミン、少なくとも1種のヒドロキシアールキラルアルキルエーテルアミン、少なくとも1種のトリエタノールアミン由来のアルキルエステルアミン、少なくとも1種の非塩基性脂肪酸アミド、またはこれらの混合物から選択される有機摩擦調整剤(iii)を含む有機摩擦調整剤を含有し、ここにおいて該濃縮物における分散剤(i)および過塩基化マグネシウムコロイド状洗浄剤(ii)の総計質量%は、約15~約40質量%(A.I.ベースで)であり；(i):(ii)の質量比は約1:1~約6:1であり；かつ該濃

縮物は、約2～約10質量%の有機摩擦調整剤(iii)を含み；該濃縮物の残部は、ベースオイルおよび(i)、(ii)および(iii)以外の添加剤を含む。

【0007】

本発明の第二の局面に従えば、上記第一の局面におけるような潤滑油添加剤濃縮物が提供され、ここにおいて分散剤(i)は、約1.3～約2.2の官能価を持ち、および/または該分散剤は、約1.2～約3.0の分子量分布(MWD；Mw/Mn)を持つポリブテンから誘導される。

本発明の第三の局面に従えば、上記第一または第二の局面におけるような潤滑油添加剤濃縮物が提供され、ここにおいて過塩基化マグネシウムコロイド状洗浄剤(ii)は、2種またはそれを超える異なる界面活性剤から誘導されるハイブリッド洗浄剤であり、あるいはこれを含む。

10

本発明の第四の局面に従えば、上記第一、第二または第三の局面におけるような潤滑油添加剤濃縮物が提供され、ここにおいて該濃縮物は、マグネシウムおよびカルシウムおよび/またはナトリウム洗浄剤の混合物を含む。

本発明の第五の局面に従えば、上記第一、第二、第三または第四の局面における如き潤滑油添加剤濃縮物が提供され、ここにおいて該濃縮物は、有機摩擦調整剤(iii)と、(iii)以外の有機摩擦調整剤との混合物を含む。

本発明の第六の局面に従えば、上記第一、第二、第三、第四または第五の局面におけるような潤滑油添加剤濃縮物が提供され、ここにおいて該濃縮物における有機摩擦の全濃度は、約4質量%～約10質量%である。

本発明の第七の局面に従えば、上記第一、第二、第三、第四、第五または第六の局面におけるような潤滑油添加剤濃縮物が提供され、ここにおいて該濃縮物は、更に約150～約1,200ダルトンの数平均分子量(Mn)を持つヒドロカルビルまたはヒドロカルベニル基から誘導される、低分子量ヒドロカルビルまたはヒドロカルベニル琥珀酸無水物またはスクシンイミド相溶性助剤、例えばオクタデセニル琥珀酸無水物(ODSA)またはポリイソブテニル琥珀酸無水物(PIBSA)を、好ましくは約0.2質量%～約8質量%の量で含む。

20

本発明のその他のおよび更なる目的、利点および特徴は、以下の明細書を参照することにより理解されるであろう。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明との関連で有用な分散剤は、ポリブテニルスクシンイミド分散剤であり、該分散剤は、ポリアミンと、約1,300、1,500を超え、および好ましくは1,800を超え、かつ約2,500未満、例えば約2,400未満の数平均分子量(Mn)を持つポリブテンを由来とするポリブテニル琥珀酸無水物(PIBSA)との反応生成物である。該ポリブテニル琥珀酸無水物(PIBSA)は、少なくとも約50%、60%、70%、好ましくは少なくとも約80%の末端ビニリデン含有率を持つポリブテンと、琥珀酸無水物および/またはマレイン酸無水物とから、「エン」または熱的マレイン酸処理(maleation)法を通して誘導される。

30

本発明の分散剤は、好ましくは約1.3～約2.2という官能価、例えば約1.4～約2.0、より好ましくは約1.5～約1.9という官能価を持つ。官能価(F)は、以下の式に従って決定することができる：

$$F = (SAP \times Mn) / ((1122 \times A.I.) - (SAP \times MW)) \quad (1)$$

40

ここにおいて、SAPは鹸化価(即ち、ASTM D94に従って決定される如き、1gの該琥珀酸-含有反応生成物中の酸基の完全な中和において消費されるKOHのミリグラム数)であり；Mnは出発オレフィンポリマー(ポリブテン)の数平均分子量であり；A.I.は該琥珀酸-含有反応生成物に係る有効成分の百分率であり(残部は未反応のポリブテンおよび希釈剤である)；またMWはそのジカルボン酸-生成部分の分子量(マレイン酸無水物については98)である。一般に、各ジカルボン酸-生成部分(琥珀酸基)は、求核性の基(ポリアミン部分)と反応するであろうし、また該PIBSA中の琥珀酸基の数は、完成された分散剤中の求核性基の数を決定するであろう。

ポリマーの分子量、特にMnは様々な公知技術により決定することができる。一つの便利な方法は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)であり、この方法は、その上に分子量分布

50

に関する情報をも与える(W.W. Yau, J.J. Kirkland & D.D. Bly, 「現代のサイズ排除液体クロマトグラフィー(Modern Size Exclusion Liquid Chromatography)」, ジョン Wiley & サンズ(John Wiley and Sons), N.Y., 1979を参照のこと)。とりわけより低分子量のポリマーに関する分子量を測定するためのもう一つの有用な方法は、蒸気圧浸透圧測定法(例えば、ASTM D3592を参照のこと)である。

#### 【 0 0 0 9 】

本発明に係る分散剤を形成する際に使用される適当な炭化水素またはポリマーは、イソブテンのカチオン重合により製造されるポリマーを含む。この群の一般的なポリマーは、ブテン含有率約35～約75質量%およびイソブテン含有率約30～約60質量%を持つC<sub>4</sub>製油所ストリームを、ルイス酸触媒、例えば三フッ化ホウ素(BF<sub>3</sub>)の存在下で重合することにより得られるポリイソブテンを含む。好ましくは、該ポリイソブチレンは、末端ビニリデンオレフィンを持つ反応性イソブチレンポリマーを製造するために、純粋なイソブチレン流またはラフィネート(Raffinate) Iの流れから製造される。好ましくは、高度に反応性のポリイソブチレン(HR-PIB)と呼ばれるこれらポリマーは、少なくとも60%、例えば70%、より好ましくは少なくとも80%、最も好ましくは少なくとも85%の末端ビニリデン含有率を持つ。このようなポリマーの製造は、例えば米国特許第4,152,499号において記載されている。このようなポリマーは、従来HR-PIBと呼ばれており、またHR-PIBは、テキサスペトロケミカル社(Texas Petrochemical Corporation (TPC))から、あるいはバسف(BASF)社(グリッソパル(Glissopal<sup>TM</sup>)なる商品名の下で)から市販品として入手し得る。HR-PIBと不飽和カルボン酸または無水物とを熱的に反応させる方法、およびこの得られるアシル化剤(PIBSA)とアミンとを更に反応させる方法は周知であり、また例えば米国特許第4,152,499号およびEP 0 355 895において記載されている。好ましくは、本発明の分散剤を製造するのに使用される該HR-PIBは、重量平均分子量(Mw)対数平均分子量(Mn)の比によって決定されるような、多分散性とも呼ばれる、狭い分子量分布(MWD)を持つであろう。具体的には、本発明の分散剤が誘導される該HR-PIBは、約1.2～約3.0、例えば約1.5～約2.5または約1.6～約2.3、より好ましくは約1.7～約2.2のMw/Mnを持つ。

#### 【 0 0 1 0 】

必要とされる官能価を与えるために、上記のモノ不飽和カルボン酸反応体(マレイン酸無水物)は、典型的に、ポリマーのモル数に基いて、約5～約300%過剰、好ましくは約10～約200%、例えば20～100%過剰の範囲の量で使用されるであろう。未反応の過剰なモノ不飽和カルボン酸反応体は、必要ならば、例えば減圧下でのストリッピングによりその最終的な分散剤生成物から除去し得る。

本発明に係る分散剤の形成において有用なポリアミンは、1分子当たり3～8個の窒素原子、好ましくは1分子当たり約5～約8個の窒素原子を持つ、または平均してこのような窒素原子を持つポリアミンを含む。これらのアミンは、ヒドロカルビルアミンであり得、あるいは主としてヒドロカルビルアミンであり得、ここにおいて該ヒドロカルビル基はその他の基、例えばヒドロキシ基、アルコキシ基、アミド基、ニトリル、イミダゾリン基等を含む。アミン化合物の混合物、例えばアルキレンジハライドとアンモニアとの反応により調製されるものを、有利に使用することができる。好ましいアミンは、脂肪族飽和アミンであり、例えばジエチレントリアミン等のポリエチレンアミン；トリエチレンテトラミン；テトラエチレンペンタミン；およびジ-(1,2-プロピレン)トリアミン等のポリプロピレンアミンを包含する。PAMとして知られているこのようなポリアミン混合物は、市販品として入手し得る。また、有用なポリアミン混合物は、PAM生成物から軽質留分(light ends)を蒸留することにより誘導される混合物を含む。「重質」PAM、またはHPAMとして知られているこれらの得られる混合物も、同様に市販品として入手し得る。PAMおよび/またはHPAM両者の性質および属性は、例えば米国特許第4,938,881号、同第4,927,551号、同第5,230,714号、同第5,241,003号、同第5,565,128号、同第5,756,431号、同第5,792,730号、および同第5,854,186号において記載されている。

#### 【 0 0 1 1 】

好ましくは、本発明の分散剤は、約0.7～約1.3、好ましくは約0.8～約1.2、最も好まし

10

20

30

40

50

くは約0.9～約1.1というカップリング比を持つ。本開示との関連で、「カップリング比(coupling ratio)」とは、上記PIBSA中のサクシニル基対上記ポリアミン反応体中の一級アミノ基の比として定義することができる。

本発明の潤滑油添加剤濃縮物は、本発明の上記高分子量で高官能価の分散剤以外のポリマー系分散剤添加物を含むことができるが、本発明の分散剤は、好ましくは、該濃縮物中の分散剤の全質量の、少なくとも61質量%、例えば少なくとも70質量%、より好ましくは少なくとも80質量%、例えば少なくとも85または90または95質量%を構成する。このような「他のポリマー系分散剤添加物」は、ポリアミンと、1,300未満の数平均分子量(Mn)および少なくとも50%の末端ビニリデン含有率を持つポリブテンおよびマレイン酸無水物から、エンマレイン酸処理法を通して誘導されるポリブテニル琥珀酸無水物(PIBSA)とのポリブテニルスクシンイミド反応生成物、並びにハロゲン(例えば、塩素)-支援アルキル化法を利用して製造されるスクシンイミド分散剤を含むことができる。該「他のポリマー系分散剤添加物」は、同様にポリブテン以外のポリマー、例えばポリプロピレンポリマー、エチレン-プロピレンコポリマー、エチレン-ブテンコポリマーおよびブテンとマレイン酸無水物とのコポリマー由来の分散剤を含むことができる。

#### 【0012】

本発明に係る高分子量で高官能価の分散剤および上記「他のポリマー系分散剤添加物」の何れかまたはその各々は、米国特許第3,087,936号および同第3,254,025号において一般的に教示されているように、ホウ素化等の様々な従来の後処理によって、後処理することができる。該分散剤のホウ素化は、アシル窒素-含有分散剤を、アシル化窒素組成物(acylated nitrogen composition)の各モル当たり約0.1～約20原子比率(atomic proportions)のホウ素を与えるのに十分な量のホウ素化合物、例えば酸化ホウ素、ボロン酸(boron acids)、およびボロン酸のエステルで処理することにより容易に達成される。有用な分散剤は、約0.05～約2.5質量%、例えば約0.05～約1.5質量%のホウ素を含む。脱水されたホウ酸ポリマー(主として $(\text{HBO}_2)_3$ )としてその生成物中に現れるホウ素は、該分散剤のイミドおよびジイミドに、例えば該ジイミドのメタホウ酸塩等のアミン塩として結合しているものと思われる。ホウ素化は、約0.5～4質量%、例えば約1～約3質量%(アシル窒素化合物の質量を基準として)のホウ素化合物、好ましくはホウ酸を、通常はスラリーとして、該アシル窒素化合物に添加し、また攪拌しつつ約135～約190、例えば140～170にて、約1～約5時間に渡り加熱し、引続き窒素ストリップングすることにより行うことができる。あるいはまた、該ホウ素処理は、ホウ酸を、該ジカルボン酸材料およびアミンからなる高温反応混合物に添加し、一方で水を除去することにより行うことも可能である。当分野において普通に知られている他の後反応工程も適用可能である。好ましくは、本発明の上記高分子量で高官能価の分散剤は、ホウ酸化されていない。その他の後処理剤は、エチレンカーボネート、脂肪族芳香族アミンおよびフェノール系誘導体を含む。

#### 【0013】

金属-含有即ち灰分-形成性洗浄剤は、デポジットを減じまたは除去するための洗浄剤として、および酸中和剤または防錆剤両者として機能し、それによって磨耗および腐食を減じ、かつエンジン寿命を延長する。洗浄剤は、一般的に長い疎水性尾部を持つ極性ヘッドを含む。該極性ヘッドは、酸性有機化合物の金属塩を含む。該塩は、実質上化学量論的な量のその金属を含むことができ、この場合においてこれらの塩は、通常正塩または中正塩として記述され、また典型的に0～80mg KOH/g(A.I.ベースで)、または0～150mg KOH/g(オイル中に希釈された、A.I.ベースで)の全塩基価、即ちTBN(ASTM D2896により測定し得るような)を持つであろう。大量の金属塩基を、過剰量の金属化合物(例えば、酸化物または水酸化物)と、酸性ガス(例えば、二酸化炭素)とを反応させることにより組入れることができる。この得られる過塩基化洗浄剤は、金属塩基(例えば、水酸化物または炭酸塩)ミセルの外側層として中和された洗浄剤を含む。このような過塩基化洗浄剤は、300mg KOH/gまたはこれを超えるTBN(A.I.ベースで)を持つことができ、また典型的には400～1,000mg KOH/gまたはこれを超えるTBN(A.I.ベースで)を持つであろう。

本発明の添加剤濃縮物は、約300～約900mg KOH/g(A.I.ベースで)の全塩基価(TBN)を持

つ1種またはそれ以上の過塩基化マグネシウムコロイド状洗浄剤(1または複数)を含む。これらの過塩基化マグネシウムコロイド状洗浄剤(1または複数)は、(a) スルホネート；(b) フェネート；および(c) ヒドロキシベンゾエート(例えば、サリチレート)界面活性剤から選択される、1種またはそれ以上の界面活性剤から誘導することができる。

#### 【0014】

スルホネート洗浄剤は、脂肪族または芳香族であり得る。芳香族スルホネート洗浄剤は、アルキル置換芳香族炭化水素、例えば石油の分別により、または芳香族炭化水素のアルキル化によって得られる炭化水素を、スルホン化することにより典型的に得られるスルホン酸から製造することができる。その例は、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、ジフェニルまたはこれらのハロゲン誘導体、例えばクロロベンゼン、クロロトルエンおよびクロロナフタレンをアルキル化することにより得られるものを含む。該アルキル化は、約3乃至70を超える炭素原子を持つアルキル化剤と共に、触媒の存在下で行うことができる。該アルカリールスルホネートは、アルキル置換芳香族部分当たり、通常約9～約80個またはこれを超える炭素原子、好ましくは約16～約60個の炭素原子を含む。

上記オイル-溶解性アルキルスルホネートまたはアルカリールスルホン酸は、酸化物、水酸化物、アルコキサイド、炭酸塩、カルボキシレート、硫化物、水硫化物、硝酸塩、ホウ酸塩および金属のエーテルにより中和することができる。金属化合物の量は、最終的な生成物の所望のTBNを考慮して選択されるが、典型的には化学量論的に必要とされる量の、約100～220質量%(好ましくは、少なくとも125質量%)の範囲にある。

フェネート洗浄剤、フェノールの金属塩および硫化フェノールは、酸化物または水酸化物等の適当な金属化合物との反応により製造され、また中性または過塩基化生成物は、当分野において周知の方法により得ることができる。硫化フェノールは、フェノールと、硫黄または硫黄-含有化合物、例えば硫化水素、モノハロゲン化硫黄、またはジハロゲン化硫黄とを反応させて、一般的には、2またはそれ以上のフェノールが硫黄-含有架橋により橋架けされている化合物の混合物である、生成物を形成することにより製造し得る。界面活性剤の型に関連してここで使用するような用語「フェネート」は、同様に、例えば米国特許第5,616,816号において記載されているようなアルキル-架橋フェノール縮合物；例えば米国特許第7,462,583号に記載されているような、しばしば「サリゲニン」とも呼ばれる、-CHOまたはCH<sub>2</sub>OH基で置換された架橋または未-架橋フェノール縮合物；並びに例えば米国特許第5,714,443号、同第5,716,914号、同第6,090,759号に記載されているような、ステアリン酸等のカルボン酸によって変性されているフェネートを含むことをも意図している。

#### 【0015】

ヒドロキシベンゾエート洗浄剤、例えばサリチレートは、ヒドロカルビル-置換ヒドロキシ安息香酸から誘導される。ヒドロキシ安息香酸は、典型的にフェノキシドの、コルベ-シュミット(Kolbe-Schmitt)法によるカルボキシル化によって製造され、またその場合において、これは一般的にカルボキシル化されていないフェノールとの混合物の状態で得られる(通常は希釈剤中で)であろう。ヒドロキシ安息香酸は、硫化されていなくてもまたは硫化されていてもよく、また化学的に変性されていても、および/または追加の置換基を含んでいてもよい。ヒドロカルビル-置換ヒドロキシ安息香酸の硫化方法は、当業者には周知であり、また例えばUS 2007/0027057において記載されている。

ヒドロカルビル-置換ヒドロキシ安息香酸において、そのヒドロカルビル基は、好ましくはアルキル(直鎖-または分岐鎖-アルキル基を含む)であり、また該アルキル基は、有利には5～100個、好ましくは9～30個、特に14～24個の炭素原子を含む。好ましくは、該ヒドロカルビル-置換ヒドロキシベンゾエート界面活性剤は、ヒドロカルビル-置換サリチル酸から誘導されるヒドロカルビル-置換サリチレート界面活性剤である。一般的に、ヒドロカルビル-置換ヒドロキシ安息香酸と同様に、オイル-溶解性サリチル酸内の好ましい置換基は、アルキル置換基であり、またアルキル-置換サリチル酸において、そのアルキル基は、有利には5～100個、好ましくは9～30個、特に14～24個の炭素原子を含む。2個以上のアルキル基が存在する場合、該アルキル基全体における平均炭素原子数は、十分なオイ



ル溶解性を確保するために、好ましくは少なくとも9個である。

上記ヒドロカルビル-置換ヒドロキシ安息香酸は、酸化物、水酸化物、アルコキサイド、炭酸塩、カルボキシレート、硫化物、水硫化物、硝酸塩、ホウ酸塩および金属のエーテルにより中和することができる。該金属化合物の量は、最終的な生成物の所望のTBNを考慮して選択されるが、典型的には化学量論的に必要とされる量の、約100~220質量%(好ましくは、少なくとも125質量%)の範囲にある。

【0016】

界面活性剤の型に関連してここにおいて使用されるような上記用語「ヒドロキシベンゾエート」とは、例えば米国特許第5,808,145号および同第6,001,785号に記載されているような、サリチレート、並びに所謂「フェナレート(phenalates)」および例えば米国特許第6,200,936号において記載されている、しばしば「サリキサレート(salixarates)」と呼ばれる、場合により置換され架橋されたフェノール/サリチレート縮合物を含むことが意図されている。

10

本発明の過塩基化マグネシウムコロイド状洗浄剤は、同様に、例えば米国特許第6,153,565号、同第6,281,179号、同第6,429,178号、および同第6,429,179号において記載されているように、混合界面活性剤系、例えばフェネート/サリチレート、スルホネート/フェネート、スルホネート/サリチレート、およびスルホネート/フェネート/サリチレートを用いて形成される「ハイブリッド」洗浄剤であり得る。

本発明の潤滑油添加剤濃縮物は、また中性マグネシウム洗浄剤並びにマグネシウム以外の金属、例えばカルシウムおよび/またはナトリウムをベースとする中性および過塩基化洗浄剤をも含むことができる。しかし、好ましくは、本発明の過塩基化マグネシウムコロイド状洗浄剤(1または複数)は、該濃縮物における洗浄剤の全質量の、少なくとも15質量%、例えば少なくとも20質量%、少なくとも30質量%または少なくとも40質量%、好ましくは少なくとも50質量%、例えば少なくとも60、70または80質量%を構成する。

20

【0017】

本発明の有機摩擦調整剤は、少なくとも1種の $C_{14} \sim C_{24}$ 炭化水素のヒドロキシアルキルアルキルアミン(例えば、ビス-(2-ヒドロキシエチル)牛脂アミン)、少なくとも1種の $C_{13} \sim C_{24}$ 炭化水素のヒドロキシアルキルアルキルエーテルアミン(例えば、ビス-(2-ヒドロキシエチル)オクタデシルオキシプロピルアミン)、少なくとも1種の $C_{13} \sim C_{24}$ ヒドロカルビル置換基を持つトリエタノールアミンから誘導されたアルキルエステルアミン(例えば、トリエタノールアミンのトリ-、ジ-およびモノ-牛脂エステル)、少なくとも1種の非-塩基性脂肪酸アミド(例えば、オレアミド)、またはこれらの混合物から選択される有機摩擦調整剤(iii)を含む。上記有機摩擦調整剤(iii)に加えて、本発明の潤滑油添加剤濃縮物は、同様に他の有機摩擦調整剤または燃料経済向上剤(fuel economy agents)をも含むことができる。このような材料の例は、高級脂肪酸のグリセリルモノエステル、例えばグリセリルモノオレエート;アルキル化酒石酸誘導体;長鎖ポリカルボン酸とジオールとのエステル、例えばダイマー化不飽和脂肪酸のブタンジオールエステル;およびオキサゾリン化合物を含む。

30

本発明の潤滑油添加剤濃縮物は、場合により更に、約150~約1,200ダルトンの数平均分子量(Mn)を持つヒドロカルビルまたはヒドロカルベニル基から誘導される、低分子量ヒドロカルビルまたはヒドロカルベニルスクシンイミドまたは琥珀酸無水物相溶性助剤、例えばオクタデセニル琥珀酸無水物(ODSA)またはポリイソブテニル琥珀酸無水物(PIBSA)を含むことができる。該低分子量スクシンイミド相溶性助剤が誘導される、該PIBSA相溶性助剤、またはPIBSAは、熱的「エン」反応またはハロゲン(例えば、塩素)-支援アルキル化法の使用の何れかを通して形成し得る。

40

【0018】

本発明の添加剤濃縮物における希釈剤として使用し得る潤滑粘度を持つオイルは、天然潤滑油、合成潤滑油およびこれらの混合物から選択することができる。一般に、これらオイルの粘度は、100において測定されたものとして、約 $2\text{mm}^2/\text{秒}$ (センチストークス)~約 $40\text{mm}^2/\text{秒}$ 、特に約 $4\text{mm}^2/\text{秒}$ ~約 $20\text{mm}^2/\text{秒}$ の範囲にある。

50

天然オイルは動物油および植物油(例えば、ヒマシ油、ラード油); 液状石油系油分およびパラフィン系、ナフテン系および混合パラフィン-ナフテン型の水素化精製され、溶媒-処理されまたは酸-処理された鉱油を含む。石炭またはシェール由来の潤滑粘度を持つオイルも、有用なベースオイルとして役立つ。

合成潤滑油は、炭化水素油およびハロ-置換炭化水素油、例えば重合されおよび共重合されたオレフィン(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、塩素化ポリブチレン、ポリ(1-ヘキセン)、ポリ(1-オクテン)、ポリ(1-デセン)); 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、ピフェニル、ターフェニル、アルキル化ポリフェノール); および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およびこれらの誘導体、類似体および同族体を含む。

アルキレンオキサイドポリマーおよび共重合体並びに末端ヒドロキシル基がエステル化、エーテル化等により変性されているこれらの誘導体は、公知の合成潤滑油のもう一つの群を構成する。これらは、エチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドの重合により製造されるポリオキシアルキレンポリマー、およびポリオキシアルキレンポリマーのアルキルおよびアリールエーテル(例えば、1,000という分子量を持つメチルポリイソプロピレングリコールエーテルまたは1,000~1,500の分子量を持つポリエチレングリコールのジフェニルエーテル); およびこれらのモノ-およびポリカルボン酸エステル、例えばテトラエチレングリコールの酢酸エステル、混合C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>脂肪酸エステルおよびC<sub>13</sub>オキソ酸ジエステルにより例証される。

#### 【0019】

合成潤滑油のもう一つの適切な群は、ジカルボン酸(例えば、フタル酸、琥珀酸、アルキル琥珀酸およびアルケニル琥珀酸、マレイン酸、アゼライン酸、スベリン酸、セバシン酸、フマル酸、アジピン酸、リノール酸ダイマー、マロン酸、アルキルマロン酸、アルケニルマロン酸)と、様々なアルコール(例えば、ブチルアルコール、ヘキシルアルコール、ドデシルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコールモノエーテル、プロピレングリコール)とのエステルを含む。このようなエステルの具体的な例は、ジブチルアジペート、ジ(2-エチルヘキシル)セバケート、ジ-n-ヘキシルフマレート、ジオクチルセバケート、ジイソオクチルアゼレート、ジイソデシルアゼレート、ジオクチルフタレート、ジデシルフタレート、ジエイコシルセバケート、リノール酸ダイマーの2-エチルヘキシルジエステル、および1モルのセバシン酸と、2モルのテトラエチレングリコールおよび2モルの2-エチルヘキサン酸との反応により形成される複合エステル(complex ester)を含む。

同様に、合成オイルとして有用なエステルは、C<sub>5</sub>~C<sub>12</sub>モノカルボン酸とポリオールおよびポリオールエーテル、例えばネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールおよびトリペンタエリスリトールから製造されるものを含む。

ケイ素をベースとする(Silicon-based)オイル、例えばポリアルキル-、ポリアリール-、ポリアルコキシ-またはポリアリールオキシシリコンオイルおよびシリケートオイル(silicate oils)は、合成潤滑油のもう一つの有用な群を構成し、このようなオイルは、テトラエチルシリケート、テトライソプロピルシリケート、テトラ-(2-エチルヘキシル)シリケート、テトラ-(4-メチル-2-エチルヘキシル)シリケート、テトラ-(p-tert-ブチルフェニル)シリケート、ヘキサ-(4-メチル-2-エチルヘキシル)ジシロキサン、ポリ(メチル)シロキサンおよびポリ(メチルフェニル)シロキサンを含む。その他の合成潤滑油は、リン含有酸の液状エステル(例えば、トリクレジルホスフェート、トリオクチルホスフェート、デシルホスホン酸のジエチルエステル)およびポリマー系テトラヒドロフランを含む。

#### 【0020】

上記希釈剤オイルは、グループ(Group) I、グループ(Group) II、グループ(Group) III、グループ(Group) IVまたはグループ(Group) Vベースストックまたは上記ベースストックのブレンドを含むことができる。本発明における該ベースストックおよびベースオイル

に関する定義は、米国石油協会(American Petroleum Institute (API))の刊行物：「エンジンオイルのライセンスおよび認証システム(Engine Oil Licensing and Certification System)」，産業サービス部門(Industry Services Department)，第14版，1996年12月，補遺1，1998年12月において見出されるものと同一である。

本発明の潤滑油添加剤濃縮物は、(i) ポリアミンと、約1,300～約2,500ダルトンの数平均分子量(Mn)および少なくとも約50%の末端ビニリデン含有率を持つポリブテンおよびマレイン酸無水物から、熱的または「エン」マレイン酸処理工程を通して誘導されるポリブテニル琥珀酸無水物(PIBSA)とのポリブテニルスクシンイミド反応生成物である分散剤；(ii) 約300～約900mg KOH/g(A.I.ベースで)という全塩基価(TBN)を持つ過塩基化マグネシウムコロイド状洗浄剤；および(iii)  $C_{14} \sim C_{24}$ 炭化水素のヒドロキシアルキルアルキルアミン(例えば、ビス-(2-ヒドロキシエチル)牛脂アミン)の少なくとも1種、 $C_{13} \sim C_{24}$ 炭化水素のヒドロキシアルキルアルキルエーテルアミン(例えば、ビス-(2-ヒドロキシエチル)オクタデシルオキシプロピルアミン)の少なくとも1種、 $C_{13} \sim C_{24}$ ヒドロカルビル置換基を持つトリエタノールアミン由来のアルキルエステルアミン(例えば、トリエタノールアミンのトリ-、ジ-およびモノ-牛脂エステル)の少なくとも1種、非塩基性脂肪酸アミド(例えば、オレアミド)の少なくとも1種、またはこれらの混合物から選択される有機摩擦調整剤を、該濃縮物における分散剤(i)および過塩基化マグネシウムコロイド状洗浄剤(ii)の総計質量%が、約15～約50質量%(A.I.ベースで)であり；(i):(ii)の質量比が、約1:1～約6:1、例えば約1.4:1～約5.0:1、好ましくは約1.5:1～約4.0:1であり；かつ該濃縮物が、約2～約10質量%の有機摩擦調整剤(iii)を含み、該濃縮物の残部が、ベースオイルおよび(i)、(ii)および(iii)以外の添加剤を含むような量で含有する。好ましくは、本発明の潤滑油添加剤濃縮物における、有機摩擦調整剤(有機摩擦調整剤(iii)およびあらゆる他の有機摩擦調整剤を含む)の全濃度は、約4質量%～約10質量%である。

#### 【0021】

上記潤滑油添加剤濃縮物の追加の安定化が必要とされる場合には、該濃縮物の全質量を基準として、約0.25質量%～約8質量%、例えば約0.5質量%～約7質量%、約0.75質量%～約7質量%または約1.0～約6質量%の1種またはそれ以上の上述の相溶性助剤(1または複数)を、等量のベースオイルで置換えることができる。注意することは、相溶性助剤が、本発明の潤滑油添加剤濃縮物に添加されることになる場合、上記洗浄剤を存在させずに、これを該濃縮物に導入すべきではないことにある。該相溶性助剤が、該洗浄剤の無い状態で該分散剤と共に導入される場合、該相溶性助剤の有効性は減じられる可能性がある。

追加の添加剤を、特定の性能要件が満たされるように、本発明の組成物に導入することができる。本発明の潤滑油組成物に含めることのできる添加剤の例は、金属防蝕剤、腐蝕抑制剤、酸化阻害剤、非-有機摩擦調整剤、消泡剤、摩耗防止剤および流動点降下剤である。幾つかを、以下において更に詳しく論じる。

ジヒドロカルビルジチオリン酸金属塩は、しばしば磨耗防止剤および酸化防止剤として使用される。その金属は、アルカリまたはアルカリ土類金属、またはアルミニウム、鉛、スズ、モリブデン、マンガン、亜鉛、ニッケルまたは銅であり得る。該亜鉛塩が、潤滑油において、該潤滑油組成物の全質量を基準として、約0.1質量%～約10質量%、好ましくは約0.2質量%～約2質量%の量にて最も普通に使用され、またそれ故に、従来は添加剤濃縮物中に、約2質量%～約20質量%の量にて存在する。これらは、公知の技術に従って、先ず通常は1種またはそれ以上のアルコールまたはフェノールと $P_2S_5$ との反応により、ジヒドロカルビルジチオリン酸(DDPA)を形成し、また次に該形成されたDDPAを亜鉛化合物で中和することにより製造することができる。例えば、ジチオリン酸は、一級および二級アルコールの混合物を反応させることにより製造することができる。あるいはまた、多数のジチオリン酸を製造することができ、ここでその一つの上のヒドロカルビル基は、その性質上専ら二級であり、また他方の上のヒドロカルビル基は、その性質上専ら一級である。その亜鉛塩を製造するために、任意の塩基性または中性亜鉛化合物を使用し得るが、その酸化物、水酸化物および炭酸塩が、最も一般的に使用される。市販の添加剤は、該中和反応において該塩基性亜鉛化合物を過剰量にて使用することに起因して、しばしば過剰量の

亜鉛を含む。

【0022】

酸化阻害剤または酸化防止剤は、鉱油が使用中に劣化する傾向を減じる。酸化的な劣化は該潤滑油中のスラッジ、金属表面上のワニス-様デポジット、および粘度の増大により立証することができる。このような酸化阻害剤は、ヒンダードフェノール、芳香族アミンであって、その窒素に直接結合した少なくとも2つの芳香族基を持つもの(例えば、ジフェニルアミン)、好ましくは $C_5 \sim C_{12}$ アルキル側鎖を持つアルキルフェノールチオエステルのアルカリ土類金属塩、カルシウムノニルフェノールスルフィド、オイル-溶解性フェネートおよび硫化フェネート、リン硫化(phosphosulfurized)または硫化炭化水素またはエステル、リン含有エステル(phosphorous esters)、金属チオカルバメート、米国特許第4,867,890号に記載されているようなオイル-溶解性銅化合物、およびモリブデン-含有化合物を含む。

10

非-有機系摩擦調整剤は、オイル-溶解性酸化モリブデン複合体および有機モリブデン化合物を含む。このような有機モリブデン摩擦調整剤は、また潤滑油組成物に対して酸化防止剤および摩耗防止剤の評価を与える。オイル-溶解性有機モリブデン化合物は、ジチオカルバメート、ジチオホスフェート、ジチオホスフィネート、キサンテート、チオキサンテート、スルフィド等、およびこれらの混合物を含む。特に好ましいのは、モリブデンジチオカルバメート、ジアルキルジチオホスフェート、アルキルキサンテートおよびアルキルチオキサンテートである。更に、該モリブデン化合物は、酸性モリブデン化合物であり得る。これらの化合物は、ASTMテストD-664またはD-2896の滴定手順により測定される如く、塩基性窒素化合物と反応するであろうし、また典型的に六価である。モリブデン酸、モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸ナトリウム、モリブデン酸カリウム、およびその他のアルカリ金属モリブデン酸塩および他のモリブデン塩、例えばモリブデン酸水素ナトリウム(hydrogen sodium molybdate)、 $MoOCl_4$ 、 $MoO_2Br_2$ 、 $Mo_2O_3Cl_6$ 、三酸化モリブデンまたは同様な酸性モリブデン化合物が含まれる。

20

【0023】

ループオイル流動性向上剤(LOFI)として別途知られている流動点降下剤は、流体を流動させまたは注ぐことのできるその最低温度を低下する。このような添加剤は周知である。該流体の低温流動性を改善するこれら添加剤の典型は、 $C_8 \sim C_{18}$ ジアルキルフマレート/酢酸ビニルコポリマー、およびポリメタクリレートである。泡の制御は、ポリシロキサン型の消泡剤、例えばシリコンオイルまたはポリジメチルシロキサンによって与えることができる。

30

本発明の潤滑油添加剤濃縮物の全添加剤含有率は、該濃縮物の全質量を基準として、約20質量%～約70質量%、例えば約35質量%～約50質量%であり得る。許容されるハンドリング性を保証するために、本発明の潤滑油添加剤濃縮物は、約300cSt未満、例えば約250cSt未満、または約200cSt未満の、100における動粘度( $kv_{100}$ )を持つことが好ましい。

【実施例】

【0024】

本発明は、以下の実施例を参照することにより、より一層理解されるであろう。これらの実施例において、全ての部は、特に明記されていない限り質量部であり、また該実施例は、本発明の好ましい態様を含む。

40

実施例

濃縮物の長期保存安定性は、上記米国特許第7,786,060号に記載されているように評価した。具体的には、該濃縮物を、形成される沈降物の量を定期的に測定しつつ、60の温度にて多数の週(12週まで)に渡り保存した。一添加剤濃縮物は、該濃縮物の全質量を基準として、測定された沈降物の量が0.05質量%を超えた時点において、該安定性テストに不合格であるとした。該安定性テストの結果は、以下の表1～3に示されている。

【0025】

【表 1】

| 実施例 | 分散剤の型 | FV  | 分散剤+洗淨剤AI (質量%) | 分散剤:洗淨剤比 | FM (質量%) | 12週における濃縮物の安定性 (沈降物体積%) |
|-----|-------|-----|-----------------|----------|----------|-------------------------|
| 1   | エン    | 1.4 | 32              | 2.0      | 3.0      | 0.08                    |
| 2   | エン    | 1.9 | 32              | 2.0      | 3.0      | 0.10                    |
| 3   | クロロ   | 1.4 | 32              | 2.0      | 3.0      | tr*                     |
| 4   | エン    | 1.9 | 29              | 0.8      | 4.7      | 0.30                    |
| 5   | クロロ   | 1.4 | 29              | 0.8      | 4.7      | tr*                     |
| 6   | エン    | 1.9 | 25              | 1.7      | 3.9      | 0.05                    |
| 7   | クロロ   | 1.4 | 25              | 1.7      | 3.9      | tr*                     |
| 8   | エン    | 1.9 | 36              | 2.2      | 2.4      | 0.15                    |
| 9   | クロロ   | 1.4 | 36              | 2.2      | 2.4      | tr*                     |
| 10  | エン    | 1.9 | 34              | 4.3      | 2.8      | 0.02                    |
| 11  | クロロ   | 1.4 | 34              | 4.3      | 2.8      | tr*                     |

\*:tr = 痕跡量

## 【0026】

表1は、上記クロロ-支援(chloro-assisted)法を通して官能化された、従来のポリブテンから製造した類似する分散剤に比して、本発明の分散剤(i)を含む安定な添加剤濃縮物の製造に係る、高い手応えを例示する。上記濃縮物において、該クロロ-支援法を通して官能化された、本発明の分散剤(i)および従来のポリブテンから製造された類似する分散剤両者は、2,200というMnを持つポリブテン(PIB)により誘導された。本発明の分散剤(i)が誘導された該PIBは、約80%という末端ビニリデン含有率および約2.0という分子量分布(MWD)を持つ、高度に反応性のPIB(HR-PIB)であった。本発明のものでない分散剤が誘導された該PIBは、約2.3というMWDを持つ従来のPIBであった。該濃縮物各々において使用された上記洗淨剤は、AIベースで600mg KOH/gのTBNを持つ、過塩基化カルシウムアルキルスルホネート洗淨剤であった。2種の分散剤の官能価(FV)およびある範囲に及ぶ分散剤:洗淨剤比を、トリエタノールアミンエステル摩擦調整剤(TEEMA)を用いてテストした。

## 【0027】

【表 2】

| 実施例 | 分散剤の型 | FV  | 分散剤+洗淨剤AI (質量%) | 分散剤:洗淨剤比 | FM型   | FM (質量%) | PIBSA (質量%) | 12週における濃縮物の安定 (沈降物、体積%) |
|-----|-------|-----|-----------------|----------|-------|----------|-------------|-------------------------|
| 12  | エン    | 1.9 | 35              | 3.1      | ナシ    | 0.0      | 1.4         | tr*                     |
| 13  | エン    | 1.9 | 34              | 3.2      | TEEMA | 2.4      | 1.4         | 0.08                    |
| 14  | エン    | 1.9 | 35              | 3.2      | GMO   | 0.5      | 1.4         | tr*                     |
| 15  | エン    | 1.9 | 34              | 3.2      | GMO   | 2.4      | 1.4         | 1.5                     |

\*:tr = 痕跡量

## 【0028】

表2は、有機摩擦調整剤、例えばグリセロールモノオレエート(GMO)およびTEEMAの更に低い濃度での存在下における、表1の熱的分散剤および洗淨剤を用いた安定な濃縮物の製造に関する更に高い手応えを例示する。有機摩擦調整剤のより高い濃度が、最新式のエンジンに係る所望の低い摩擦(高い燃費)性能を得るために、一般的に必要とされる。特に、GMOは、該燃費性能の目標を達成するのに必要とされる濃度よりも十分に低いレベルにて、相分離を引き起こすことが示される。

## 【0029】

【表 3】

| 実施例 | 分散剤の型 | FV  | 洗浄剤金属 | 分散剤+洗浄剤AI (質量%) | 分散剤:洗浄剤比 | FM型         | FM (質量%) | PIBSA (質量%) | 12週における濃縮物の安定性(沈降物、体積%) |
|-----|-------|-----|-------|-----------------|----------|-------------|----------|-------------|-------------------------|
| 16  | エン    | 1.4 | Mg    | 31              | 3.5      | GMO + TEEMA | 5.3*     | 1.3         | tr*                     |
| 17  | エン    | 1.9 | Mg    | 25              | 2.2      | TEEMA       | 4.3      | 1.7         | tr*                     |
| 18  | エン    | 1.9 | Mg    | 31              | 2.2      | TEEMA       | 3.5      | 1.4         | 0.01                    |
| 19  | エン    | 1.9 | Mg    | 35              | 2.2      | TEEMA       | 3.0      | 1.2         | tr*                     |
| 20  | エン    | 1.9 | Ca    | 33              | 2.0      | TEEMA       | 3.1      | 1.3         | 0.11                    |
| 21  | エン    | 1.9 | Ca    | 33              | 2.0      | TEEMA       | 3.1      | 1.2         | 0.10                    |
| 22  | エン    | 1.9 | Ca    | 32              | 2.0      | TEEMA       | 3.0      | 1.9         | 0.10                    |

\* : tr = 痕跡量 ; \*\* : 50 % GMO および 50 % TEEMA

## 【 0 0 3 0 】

表3では、摩擦調整剤GMOおよびTEEMAを使用し、有機摩擦調整剤濃度3.0～5.3質量%における、本発明の成分を含む濃縮物の安定性を、上記過塩基化カルシウム洗浄剤の代わりに過塩基化マグネシウム洗浄剤を含む対応する濃縮物と比較する。該マグネシウム洗浄剤は、Alベースで700mg KOH/gのTBNを持つ、過塩基化アルキルベンゼンスルホネート洗浄剤であった。該カルシウム洗浄剤は、表1および2におけるものと同一であった。表2および表3各々において、1,050ダルトンのMnを持つポリイソブチレン琥珀酸無水物(PIBSA)が、相溶性助剤として使用された。

本発明の潤滑油添加剤濃縮物および潤滑油組成物が、混合の前後において化学的に同一性を維持していても、あるいは同一性を維持していなくてもよい、規定された個々の、即ち別々の成分を含むことに注意すべきである。即ち、必須並びに随意および慣例の、該組成物の様々な成分が、配合、保存または使用の条件下で反応する可能性があり、また同様に本発明が、あらゆるこのような反応の結果として得ることのできる、または得られる生成物をも対象としており、またこれらを含むことを理解するであろう。

## 【 0 0 3 1 】

本明細書において記載されたすべての特許、論文および他の資料の開示は、ここに言及することにより、本明細書内に全体として組入れられる。本発明の原理、好ましい態様および実施形態は、上記明細書において説明されている。しかし、本出願人が提示するものは、その発明であるが、開示された特定の態様に限定されるものとして解釈されるべきではない。というのは、該開示された態様は、限定ではなく寧ろ例示と見做されるからである。本発明の精神を逸脱することなしに、当業者により改良が行われ得る。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

|                |           |                |   |
|----------------|-----------|----------------|---|
| C 1 0 M 133/16 | (2006.01) | C 1 0 M 133/16 |   |
| C 1 0 M 159/24 | (2006.01) | C 1 0 M 159/24 |   |
| C 1 0 M 159/22 | (2006.01) | C 1 0 M 159/22 |   |
| C 1 0 M 129/42 | (2006.01) | C 1 0 M 129/42 |   |
| C 1 0 N 10/04  | (2006.01) | C 1 0 N 10:04  |   |
| C 1 0 N 10/12  | (2006.01) | C 1 0 N 10:12  |   |
| C 1 0 N 20/00  | (2006.01) | C 1 0 N 20:00  | Z |
| C 1 0 N 20/04  | (2006.01) | C 1 0 N 20:04  |   |
| C 1 0 N 30/04  | (2006.01) | C 1 0 N 30:04  |   |
| 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  |   |

(74)代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(74)代理人 100123777

弁理士 市川 さつき

(74)代理人 100111796

弁理士 服部 博信

(74)代理人 100154988

弁理士 小林 真知

(72)発明者 ディーン ビー クラーク

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 0 7 0 3 6 リンデン イースト リンデン アヴェニュー  
ー 1 9 0 0

(72)発明者 ソニア オベロイ

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 0 7 0 3 6 リンデン イースト リンデン アヴェニュー  
ー 1 9 0 0

(72)発明者 ジェイコブ エマート

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 0 7 0 3 6 リンデン イースト リンデン アヴェニュー  
ー 1 9 0 0

(72)発明者 アン ダブリュー ヤング

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 0 7 0 3 6 リンデン イースト リンデン アヴェニュー  
ー 1 9 0 0

審査官 松原 宜史

(56)参考文献 特開2007-063558(JP,A)

米国特許第8163681(US,B2)

特開平01-304186(JP,A)

特表2012-504170(JP,A)

特表2002-511519(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 1 0 M 1 0 1 / 0 0 - 1 7 7 / 0 0

C 1 0 N 1 0 / 0 0 - 8 0 / 0 0