

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5203550号
(P5203550)

(45) 発行日 平成25年6月5日(2013.6.5)

(24) 登録日 平成25年2月22日(2013.2.22)

(51) Int.Cl.	F 1
C 1 OM 133/56	(2006.01) C 1 OM 133/56
C 1 OM 129/54	(2006.01) C 1 OM 129/54
C 1 OM 135/14	(2006.01) C 1 OM 135/14
C 1 OM 135/18	(2006.01) C 1 OM 135/18
C 1 OM 135/20	(2006.01) C 1 OM 135/20

請求項の数 10 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-354556 (P2002-354556)
(22) 出願日	平成14年12月6日 (2002.12.6)
(65) 公開番号	特開2003-193077 (P2003-193077A)
(43) 公開日	平成15年7月9日 (2003.7.9)
審査請求日	平成17年11月30日 (2005.11.30)
審判番号	不服2010-21567 (P2010-21567/J1)
審判請求日	平成22年9月27日 (2010.9.27)
(31) 優先権主張番号	10/010668
(32) 優先日	平成13年12月6日 (2001.12.6)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	500010875 インフィニューム 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 ピーオーボックス 1
(74) 代理人	100059959 弁理士 中村 稔
(74) 代理人	100067013 弁理士 大塚 文昭
(74) 代理人	100082005 弁理士 熊倉 賢男
(74) 代理人	100084009 弁理士 小川 信夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】分散剤及びそれを含む潤滑油組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリイソブテンコハク酸無水物とポリアミンとの反応生成物を含む分散剤であって、該反応生成物がポリアルケニル部分に対して1.3より大きく1.7未満のジカルボン酸生成部分を有し、前記ポリアルケニル部分の数平均分子量(M_n)が1800~3000であり、かつ分子量分布(M_w/M_n)が1.5~2.0である分散剤。

【請求項 2】

前記ポリイソブテンコハク酸無水物が得られるポリイソブテン部分の末端ビニリデン含量が、少なくとも65重量%である、請求項1記載の分散剤。

【請求項 3】

前記ポリイソブテン部分が高反応性ポリイソブチレン(HR-PIB)を含んでいる、請求項2記載の分散剤。

【請求項 4】

前記ポリアミンの窒素原子/分子が平均6~7個である、請求項1記載の分散剤。

【請求項 5】

前記反応生成物がポリアルケニル部分に対して1.3より大きく1.6までのジカルボン酸生成部分を有する、請求項1記載の分散剤。

【請求項 6】

前記ポリアミンが少なくとも1つの第一アミン部分を含み、前記ポリアミンの第一アミン部分に対して0.8~1.0のスクシニル部分から得られる、請求項1記載の分散剤。

10

20

【請求項 7】

多量の潤滑粘性油と、少量の請求項 1 記載の分散剤とを含む潤滑油組成物。

【請求項 8】

多量の潤滑粘性油と、潤滑油組成物の全重量に対して 1 ~ 7 重量 % の請求項 1 記載の分散剤とを含む潤滑油組成物。

【請求項 9】

20 ~ 90 重量 % の液体で不活性の有機溶媒又は希釈剤と、10 ~ 90 重量 % の請求項 1 記載の分散剤を含んでいる添加剤とを含む添加剤濃縮物。

【請求項 10】

動作中の内燃機関のピストンの清浄度を向上させる方法であって、前記機関を請求項 8 記載の潤滑油組成物で潤滑する工程を含む、前記方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、潤滑油用分散剤及びその分散剤を含む潤滑油組成物に関する。特に、本発明は、使用時の潤滑油組成物におけるスラッジ/ワニス形成とすす誘発粘度増加の制御が優れ、かつピストン清浄度とリングスティッキング性能が向上した分散剤に関する。

【0002】**【発明の背景】**

添加剤は、ガソリンとディーゼルエンジン用潤滑油の性能を向上させるために一般に用いられてきた。添加剤、又は添加パッケージは、多くのために、例えば、清浄度を向上させるために、エンジンの摩耗を減少させるために、熱や酸化に対して潤滑油を安定化するために、油の消費を減少させるために、腐食を防止するために、又は摩擦損失を軽減するために用いることができる。“分散剤”は、油の使用中に酸化や他のメカニズムによって生成した不溶性物質を油中に懸濁して維持するとともにスラッジフロキュレーションや不溶性物質の沈殿を防止するために用いられる。分散剤の他の機能は、すす粒子の凝集を防止することであり、よって使用時の潤滑油の粘度増加を減少させることである。許容しうるすす分散特性を含む性能が改善されたクランクケース潤滑剤が絶えず求められてきた。

更に、クランクケース潤滑剤の使用者、特に相手先商標製品製造業者(OEM)は、厳しい性能基準を満たす潤滑剤を必要とした。その1つの性能基準がピストン清浄度である。ピストン清浄度の苛酷試験は、VW TDI試験(VW-PV1452; CEC L-78-T-99)である。この試験で測定される他の性能基準は、圧縮点火(ディーゼル)内燃機関の動作中のピストンリングのスティッキングを意味する“リングスティッキング”である。

【0003】

現在使われているほとんどの分散剤は、(1)カルボン酸アシル化剤と一般に言われるポリアルケニル置換モノ又はジカルボン酸、その無水物又はエステル(例えば、ポリイソブチニルコハク酸無水物)と(2)求核反応成分(例えば、アミン、アルコール、アミノアルコール又はポリオール)との反応生成物である。

ポリアルケニル部分に対するモノ又はジカルボン酸生成部分の割合は、アシル化剤の“官能性”と呼ぶことができる。分散性能を向上させるために、分散剤主鎖の官能性を増大させ、結局は分散分子に対して求核部分の平均数を増大させる傾向があった。

米国特許第4,234,435号には、数平均分子量が1300~5000であるポリアルケンと、ポリアルケンに対して少なくとも1.3(例えば、1.3~4.5)のジカルボン酸基から得られたヒドロカルビル置換ジカルボン酸であるアシル化剤であって、ポリアルケン部分の分子量分布(M_w/M_n)が1.5~約4の範囲にある前記アシル化剤が記載されている。

【0004】

摩耗、腐食又はシール適合性の特性が改善された分散剤を得るためにカルボン酸アシル化剤とアミン、アルコール、アミノアルコール又はポリオールとの反応生成物である分散剤とホウ素化合物とを更に反応させ得ることも既知である。窒素含有分散剤のホウ酸化は、一般的には、米国特許第3,087,936号と同第3,254,025号に教示されている。上記米国特許

10

20

30

40

50

第4,234,435号には、高官能性分散剤の任意のホウ酸化を含む任意の後処理が開示されている。米国特許第6,127,321号には、分散剤がホウ酸化されていてもよいコハク酸化割合が中程度の分散剤を含有する製剤が開示されている。

平均官能性が約1.0~1.2の1種又は複数種の分散剤を含むように配合された潤滑組成物は、ピストン清浄性能が十分であるが、分散レベルが不十分であることがわかった。官能性の大きい1種又は複数種の分散剤の使用は、分散レベルを向上させるが、ピストン清浄性能に悪影響を及ぼす。従って、分散特性を向上させ、同時にピストン清浄度が優れている分散剤又は分散剤混合物を供給することが有利である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

10

そこで、本発明者らは、分散剤の官能性と、分散剤のポリアルケニル部分の分子量分布とを同時に制御することにより、優れたすす分散特性とスラッジ分散特性を維持しつつ潤滑油のリングスティッキングやピストン清浄性能（VWTDi試験で測定）を向上させ得ることを見出した。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明の第1態様によれば、求核反応成分との反応により誘導体化したポリアルケニル置換モノ又はジカルボン酸、その無水物又はエステルである1種以上の分散剤を含む最適化分散剤組成物であって、少なくとも1種の分散剤が、分子量分布が約1.5~約2.0のポリアルケニル部分と、ポリアルケニル部分に対して約1.3より大きく約1.7未満のモノ又はジカルボン酸生成部分を有する、前記組成物が提供される。

20

本発明の第2態様においては、多量の潤滑粘性油と、求核反応成分との反応により誘導体化したポリアルケニル置換モノ又はジカルボン酸、その無水物又はエステルである1種以上の分散剤を含む少量の分散剤組成物とを含む潤滑油組成物であって、少なくとも1種の分散剤が、分子量分布が約1.5~約2.0のポリアルケニル部分と、ポリアルケニル部分に対して約1.3より大きく約1.7未満のモノ又はジカルボン酸生成部分を有する、前記組成物が提供される。

本発明の第3態様においては、約20~90重量%の通常は液体で実質的には不活性の有機溶媒又は希釈剤と、求核反応成分との反応により誘導体化したポリアルケニル置換モノ又はジカルボン酸、その無水物又はエステルである1種以上の分散剤を含む約10~約90重量%の分散剤組成物とを含む添加剤濃縮物であって、少なくとも1種の分散剤が、分子量分布が約1.5~約2.0のポリアルケニル部分と、ポリアルケニル部分に対して約1.3より大きく約1.7未満のモノ又はジカルボン酸生成部分を有する、前記添加剤濃縮物が提供される。

30

【0007】

本発明は、また、ディーゼル内燃機関のピストン清浄度を向上させるとともにリングスティッキング傾向を減少させる方法であって、そのような機関を、多量の潤滑粘性油と、求核反応成分との反応により誘導体化したポリアルケニル置換モノ又はジカルボン酸、その無水物又はエステルである1種以上の分散剤を含み、少なくとも1種の分散剤が、分子量分布が約1.5~約2.0のポリアルケニル部分と、ポリアルケニル部分に対して約1.3より大きく約1.7未満のモノ又はジカルボン酸生成部分を有する、少量の分散剤組成物とを含んでいる潤滑油組成物で潤滑する工程を含む、前記方法が含まれている。

40

本発明の他の態様は、分散剤組成物がホウ素を更に含み、最終潤滑剤組成物中のホウ素の重量%と分散剤窒素の重量%との比（B/N）が約0.05~約0.24である、分散剤組成物、潤滑剤、潤滑剤濃縮物又は方法に関する。

本発明の他の目的、利点及び特徴は、次の詳細な説明によって理解されるであろう。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明に関連して用いられる分散剤は、潤滑油に添加された場合、ガソリンやディーゼルエンジンの使用時にデポジットの形成を低減するのに有効であることが既知の窒素含有無灰（金属を含まない）分散剤の範囲が含まれている。本発明の無灰分散剤は、分散すべき

50

粒子と会合することができる官能基を有する油溶性ポリマー長鎖の主鎖を含んでいる。典型的には、そのような分散剤は、アミン、アミンアルコール又はアミド極性部分が、しばしば架橋基によってポリマー主鎖に結合している。無灰分散剤は、例えば、長鎖炭化水素置換モノ又はポリカルボン酸又はその無水物の油溶性塩、エステル、アミノエステル、アミド、イミド又はオキサゾリン、長鎖炭化水素のチオカルボキシレート誘導体、ポリアミン部分が直接結合した長鎖脂肪族炭化水素、又は長鎖置換フェノールをホルムアルデヒドとポリアルキレンポリアミンで縮合することにより生成したマンニッヒ縮合生成物より選ぶことができる。

【0009】

本発明の分散剤は、ポリアルケニル部分に対して約1.3より大きく約1.7未満、好ましくは約1.3より大きく約1.6まで、最も好ましくは約1.3より大きく約1.5までの官能基（モノ又はジカルボン酸生成部分）を有する少なくとも1種のポリアルケニル置換モノ又はジカルボン酸、その無水物又はエステルを含んでいる（中程度官能性分散剤）。官能性（F）は、次式：

$$F = (\text{SAP} \times M_n) / ((112,200 \times A.I.) - (\text{SAP} \times 98)) \quad (1)$$

（式中、SAPはけん化価（即ち、ASTM D94に準じて求めたコハク酸含有反応生成物1g中の酸基を完全に中和するのに要するKOHのmg数）であり、 M_n は出発オレフィンポリマーの数平均分子量であり、A.I.はコハク酸含有反応生成物の有効成分%である（残りは未反応オレフィンポリマー、コハク酸無水物及び希釈剤である。））

によって求めることができる。

一般的には、各モノ又はジカルボン酸生成部分は、求核基（アミン、アルコール、アミド又はエステル極性部分）と反応し、ポリアルケニル置換カルボン酸アシル化剤中の官能基の数は、最終分散剤中の求核基の数を決定する。

【0010】

本発明の分散剤のポリアルケニル部分の数平均分子量は少なくとも約1800、好ましくは1800～3000、例えば、2000～2800、更に好ましくは約2100～2500、最も好ましくは約2200～約2400である。分散剤の分子量は、分散剤の正確な分子量範囲が分散剤を得るために用いられるポリマーの種類、官能基の数、又は用いられる求核基の種類を含む種々のパラメーターに左右されるのでポリアルケニル部分の分子量によって表される。

ポリマー分子量、特に M_n は種々の既知の手法によって求めることができる。1つの便利な方法は、分子量分布情報を更に与えるゲルパーティションクロマトグラフィー（GPC）である（W. W. Yau, J. J. Kirkland & D. D. Bly, "Modern Size Exclusion Liquid Chromatography", John Wiley & Sons, New York, 1979を参照されたい）。分子量、特に低分子量ポリマーを求める他の有効な方法は、蒸気圧浸透圧測定法である（例えば、ASTM D3592を参照されたい）。

本発明の分散剤を得ることができるポarialケニル部分の分子量分布（MWD）は狭く、多分散性とも言われ、重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）との比で求められる。特に、本発明の分散剤が得られるポリマーの M_w/M_n は約1.5～約2.0、好ましくは約1.5～約1.9、最も好ましくは約1.6～約1.8である。

【0011】

本発明の分散剤の形成に用いられる適切な炭化水素又はポリマーには、ホモポリマー、インターポリマー又は低分子量炭化水素が含まれている。そのようなポリマーの1群は、エチレン及び/又は式 $H_2C = CHR^1$ （式中、 R^1 は炭素原子1～26個を有する直鎖又は分枝鎖アルキル基である。）を有する少なくとも1種の C_3 ～ C_{28} -オレフィンのポリマーを含み、該ポリマーは炭素-炭素不飽和、好ましくは高末端エニリデン不飽和を有する。そのようなポリマーは、エチレンと上記式（式中、 R^1 は、好ましくは炭素原子1～18個を有するアルキル、更に好ましくは炭素原子1～8個を有するアルキル、なお更に好ましくは炭素原子1～2個である。）の少なくとも1種の-オレフィンのインターポリマーを含んでいる。それ故、用いられる-オレフィンモノマー又はコモノマーには、例えば、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、4-メチルペンテン-1、デセン-1、

10

20

30

40

50

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-1、ノナデセン-1、又はその混合物（例えば、プロピレンとブテン-1の混合物等）が含まれている。

【0012】

そのようなポリマーの具体例は、プロピレンホモポリマー、ブテン-1ホモポリマー、エチレン-プロピレンコポリマー、エチレン-ブテン-1コポリマー、プロピレン-ブテンコポリマー等であり、ここで、ポリマーは少なくとも末端及び/又は内部不飽和を有する。好ましいポリマーは、エチレンとプロピレンやエチレンとブテン-1の不飽和コポリマーである。本発明のインターポリマーは、少量、例えば、0.5~5モル%のC₄~C₁₈非共役ジオレフィンコモノマーを含んでもよい。しかしながら、本発明のポリマーは -オレフィンホモポリマー、 -オレフィンコモノマーのインターポリマー又はエチレンと -オレフィンコモノマーのインターポリマーのみを含んでいることが好ましい。本発明に用いられるポリマーのエチレンモル含量は、好ましくは0~80%、更に好ましくは0~60%の範囲にある。プロピレン及び/又はブテン-1がエチレンとコモノマーとして用いられる場合、そのようなコポリマーのエチレン含量は、最も好ましくは15~50%であるが、より多い又は少ないエチレン含量であってもよい。

【0013】

これらのポリマーは、少なくとも1種のメタロセン（例えば、シクロペンタジエニル遷移金属化合物）とアルモキサン化合物を含む触媒系の存在下に、 -オレフィンモノマー、又は -オレフィンモノマーの混合物、又はエチレンと少なくとも1種のC₃~C₂₈ -オレフィンモノマーを含む混合物を重合することにより調製することができる。この方法を用いて、95%以上のポリマー鎖が末端エテニリデン型不飽和を有するポリマーを得ることができる。末端エテニリデン不飽和を示すポリマー鎖の%は、FTIR分光分析、滴定、又はC¹³NMRによって求めることができる。この後の方のタイプのインターポリマーは、式POLY-C(R₁)=CH₂（式中、R¹はC₁~C₂₆アルキル、好ましくはC₁~C₁₈アルキル、更に好ましくはC₁~C₈アルキル、最も好ましくはC₁~C₂アルキル（例えば、メチル又はエチル）であり、POLYはポリマー鎖である。）によって確認することができる。R¹アルキル基の鎖長は、重合に用いるために選ばれるコモノマーによって変動する。少量のポリマー鎖は、末端エテニル、即ち、ビニル、不飽和、即ち、POLY-CH=CH₂を含むことができ、ポリマーの一部は、内部モノ不飽和、例えば、POLY-CH=CH(R¹)（式中、R¹は上で定義した通りである。）を含むことができる。これらの末端不飽和インターポリマーは、既知のメタロセン化学によって調製することができ、米国特許第5,498,809号、同第5,663,130号、同第5,705,577号、同第5,814,715号、同第6,022,929号及び同第6,030,930号に記載されているように調製することができる。

【0014】

用いられる他の種類のポリマーは、イソブチレン、スチレン等のカチオン重合によって調製されたポリマーである。この種類の共通のポリマーには、三塩化アルミニウム又は三フッ化ホウ素のようなルイス酸触媒の存在下にブテン含量が約35~約75重量%でイソブテン含量が約30~約60重量%であるC₄製油所流の重合によって得られるポリイソブテンが含まれている。ポリ-n-ブテンを製造するために好ましいモノマー供給源は、ラフィネートIののような石油供給流である。これらの供給原料は、米国特許第4,952,739号のような当該技術において開示されている。ポリイソブチレンは、ブテン流からカチオン重合（例えば、AlCl₃又はBF₃触媒）によって容易に得られることから本発明の最も好ましい主鎖である。そのようなポリイソブチレンは、一般的には、ポリマー鎖に対して少なくとも1つのエチレン二重結合の量で残存している不飽和を有し、鎖に沿って位置している。好ましい実施態様においては、純粋なイソブチレン流又はラフィネートI流から調製されたポリイソブチレンを用いて末端ビニリデンオレフィンを有する反応性イソブチレンポリマーが調製されている。高反応性ポリイソブチレン(HR-PtB)と言われるこれらのポリマーの末端ビニリデン含量は、好ましくは少なくとも65%、例えば、70%、更に好ましくは少なくとも80%、最も好ましくは少なくとも85%である。そのようなポリマーの調製は、例

10

20

30

40

50

えば、米国特許第4,152,499号に記載されている。H R - P I B は既知であり、H R - P I B は商品名Glossopal(登録商標)(B A S F 製)やUltravis(登録商標)(B P - Amoco製)として市販されている。

【0015】

用いることができるポリイソブチレンポリマーは、一般的には約1800~3000の炭化水素鎖に基づくものである。ポリイソブチレンの製造方法は既知である。ポリイソブチレンは、下記のようにハロゲン化(例えば、塩素化)、熱的“エン”反応、又は触媒(例えば、ペルオキシド)を用いたフリーラジカルグラフト化によって官能基化し得る。

炭化水素又はポリマー主鎖は、例えば、ポリマー鎖又は炭化水素鎖についての選択的な炭素-炭素不飽和部位に、又は上記3つの方法のいずれか又はその組合わせを用いていかなる順序でもランダムに鎖に沿ってカルボン酸生成部分(好ましくは酸又は無水物部分)により官能基化し得る。10

ポリマー炭化水素と不飽和カルボン酸、その無水物又はエステルとの反応方法及びそのような化合物から誘導体の調製は、米国特許第3,087,936号、同第3,172,892号、同第3,215,707号、同第3,231,587号、同第3,272,746号、同第3,275,554号、同第3,381,022号、同第3,442,808号、同第3,565,804号、同第3,912,764号、同第4,110,349号、同第4,234,435号、同第5,777,025号、同第5,891,953号、並びに欧州特許第0 382 450 B1号、カナダ特許第1,335,895号及び英国特許出願第1,440,219号に開示されている。ポリマー又は炭化水素は、例えば、ポリマー又は炭化水素をハロゲン援助官能基化(例えば、塩素化)法又は熱的“エン”反応を用いてポリマー又は炭化水素鎖の主として炭素-炭素不飽和(エチレン又はオレフィン不飽和とも言われる)の部位に官能部分又は官能物質、即ち、酸部分、無水物部分、エステル部分等の付加が生じる条件下に反応させることによりカルボン酸生成部分(好ましくは酸又は無水物)によって官能基化することができる。20

【0016】

選択的官能基化は、ハロゲン化、例えば、塩素又は臭素をポリマーに60~250、好ましくは110~160、例えば、120~140の温度で約0.5~10時間、好ましくは1~7時間通過させることにより不飽和-Olefinポリマーをポリマー又は炭化水素の重量に対して約1~8重量%、好ましくは3~7重量%の塩素、又は臭素まで塩素化又は臭素化することにより達成し得る。次に、ハロゲン化したポリマー又は炭化水素(以後主鎖)を、得られた生成物がハロゲン化主鎖1モルに対して所望の数のモノ不飽和カルボン酸反応成分を有するように、必要数の官能部分を主鎖、例えば、モノ不飽和カルボン酸反応成分に付加することができる十分なモノ不飽和反応成分と100~250、通常は約180~235で約0.5~10時間、例えば、3~8時間反応させる。また、主鎖とモノ不飽和カルボン酸反応成分を混合及び加熱し、熱い材料に塩素を添加する。30

塩素化が出発オレフィンポリマーとモノ不飽和官能基化反応成分との反応性を高めることを通常は援助するが、本発明に用いるのに企図されたポリマー又は炭化水素の一部、特に高末端結合含量と反応性を有する好ましいポリマー又は炭化水素においては必要ない。従って、好ましくは、主鎖とモノ不飽和官能性反応成分、例えば、カルボン酸反応成分を高温で接触させて最初に熱的“エン”反応を起こさせる。エン反応は既知である。

【0017】

炭化水素又はポリマー主鎖は、種々の方法によりポリマー鎖に沿って官能部分をランダムに結合することにより官能基化し得る。例えば、溶液又は固体としてのポリマーをフリーラジカル開始剤の存在下に上記のようにモノ不飽和カルボン酸反応成分でグラフト化することができる。溶液として行われる場合、グラフト化は高温で約100~260、好ましくは120~240の範囲内で起こる。好ましくは、フリーラジカル開始グラフト化は、最初の全油溶液に対して、例えば、1~50重量%、好ましくは5~30重量%のポリマーを含有する鉱油潤滑油溶液において達成される。

用いることができるフリーラジカル開始剤は、ペルオキシド、ヒドロペルオキシド、又はアゾ化合物、好ましくは沸点が約100より高くかつグラフト化温度範囲内で熱的に分解してフリーラジカルとなるものである。代表的なフリーラジカル開始剤は、アゾブチロニ40

トリル、2,5-ジメチルヘキサ-3-エン-2,5-ビス-tert-ブチルペルオキシド又はジクメンペルオキシドである。開始剤が用いられる場合、典型的には、反応混合物溶液の重量に対して0.005重量%～1重量%の量で用いられる。前記モノ不飽和カルボン酸反応物質とフリーラジカル開始剤は、典型的には、約1.0：1～30：1、好ましくは3：1～6：1の重量比範囲で用いられる。グラフト化は、好ましくは、不活性雰囲気中、例えば、窒素ブランケットのもとで行われる。得られたグラフト化ポリマーは、カルボン酸（又はエステル又は無水物）がポリマー鎖に沿ってランダムに結合していることを特徴とする。ポリマー鎖の一部がグラフト化されないままであることが理解されることは当然のことである。上記フリーラジカルグラフト化は、本発明のもう一方のポリマーや炭化水素にも使用し得る。

10

【0018】

主鎖を官能基化するために用いられる好ましいモノ不飽和反応成分は、モノ又はジカルボン酸の物質、即ち、酸、無水物、又は酸エステルの物質を含み、（i）モノ不飽和C₄～C₁₀ジカルボン酸、ここで、（a）カルボキシル基はビニル（即ち、隣接炭素原子上に位置する）であり、（b）前記隣接炭素原子の少なくとも1つ、好ましくは2つは前記モノ不飽和の部分である；（ii）（i）の誘導体、例えば、（i）の無水物又はC₁～C₅アルコール誘導モノ又はジエステル；（iii）モノ不飽和C₃～C₁₀モノカルボン酸、ここで、炭素-炭素二重結合はカルボキシ基、即ち、構造-C=C-CO-のカルボキシ基と共に役している；又は（iv）（iii）の誘導体、例えば、（iii）のC₁～C₅アルコール誘導モノ又はジエステルが含まれている。モノ不飽和カルボン酸の物質（i）～（iv）の混合物を用いることもできる。主鎖と反応したときに、モノ不飽和カルボン酸反応成分のモノ不飽和は飽和される。従って、例えば、マレイン酸無水物は、主鎖置換コハク酸無水物になり、アクリル酸は、主鎖置換プロピオン酸になる。そのようなモノ不飽和カルボン酸反応成分の具体例は、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸、マレイン酸無水物、クロロマレイン酸、クロロマレイン酸無水物、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、又はその低級アルキル（例えば、C₁～C₄アルキル）酸エステル、例えば、メチルマレート、エチルフマレート、又はメチルフマレートである。

20

必要とされる官能性を得るために、モノ不飽和カルボン酸反応成分、好ましくはマレイン酸無水物は、典型的には、ポリマー又は炭化水素のモルに対してほぼ等モル量から約100重量%過剰量、好ましくは5～50重量%過剰量までの範囲にある量で用いられる。未反応過剰モノ不飽和カルボン酸反応成分は、必要な場合には、最終分散剤生成物から、例えば、ストリッピングにより、通常は真空中で除去し得る。

30

【0019】

官能基化油溶性ポリマー炭化水素主鎖は、次に、求核反応成分、例えば、アミン、アミノアルコール、アルコール、金属化合物、又はその混合物と誘導体化されて対応する誘導体を形成する。官能基化ポリマーを誘導体化するのに有効なアミン化合物は、少なくとも1つのアミンを含み、1つ以上の追加アミン又は他の反応性基又は極性基を含み得る。これらのアミンは、ヒドロカルビルアミンであってもよく、ヒドロカルビル基が他の基、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んでいる主としてヒドロカルビル基であってもよい。特に有効なアミン化合物には、モノ又はポリアミン、例えば、窒素原子を1分子当たり約1～12個、例えば、3～12個、好ましくは3～9個、最も好ましくは約6～約7個有する全炭素原子約2～60、例えば、2～40（例えば、3～20）のポリアルケン又はポリオキシアルキレンが含まれている。アミン化合物、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って調製されたものの混合物を有利に用いることができる。好ましいアミンは、脂肪族飽和アミンであり、例えば、1,2-ジアミノエタン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,6-ジアミノヘキサン、ジエチレントリアミンのような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、又は1,2-プロピレンジアミンのようなポリプロピレンアミン、又はジ(1,2-プロピレン)トリアミンが含まれる。そのようなポリアミン混合物は、PAMとして知られ、市販されている。特に好ましいポリアミン混合物は、PAM生成物から低沸点

40

50

留分を蒸留することにより得られた混合物である。得られた混合物は、“高沸点”PAM、又はHPAMとして知られ、市販されている。PAM及び/又はHPAM双方の特性と本来の性質は、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、及び同第5,854,186号に記載されている。

【0020】

他の有効なアミン化合物には、1,4-ジ(アミノメチル)シクロヘキサン又はイミダゾリンのような複素環式窒素化合物が含まれている。他の有効な種類のアミンは、米国特許第4,857,217号、同第4,956,107号、同第4,963,275号、及び同第5,229,022号に開示されているポリアミドや関連アミドアミンである。米国特許第4,102,798号、同第4,113,639号、同第4,116,876号、及び英国特許第989,409号に記載されているトリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン(TAM)が用いられる。デンドリマー、星型アミン、又はくし型アミンも用いることができる。同様に、米国特許第5,053,152号に記載されている縮合アミンを用いることもできる。官能基化ポリマーを、例えば、米国特許第4,234,435号及び同第5,229,022号、並びに欧州特許出願第208,560号に記載されている従来の方法を用いてアミン化合物と反応させる。

好みの分散剤組成物は、カップリング比が約0.65～約1.25、好みは約0.8～約1.1、最も好みは約0.9～約1であるポリアルケニル置換コハク酸無水物(例えば、PIBSA)とポリアミンの反応生成物であるポリアルケニルスクシンイミドを少なくとも1種含むものである。この開示内容に関連して、“カップリング比”は、PIBSA中のスクシニル基の数とポリアミン反応成分中の第一アミン基の数との比として定義することができる。

【0021】

官能基化された油溶性ポリマー炭化水素主鎖は、一価アルコール又は多価アルコールのようなヒドロキシ化合物、又はフェノール又はナフトールのような芳香族化合物により誘導体化合物することができる。好みの多価アルコールには、アルキレン基が炭素原子2～8個を有するアルキレングリコールが含まれている。他の有効な多価アルコールには、グリセロール、グリセロールモノオレエート、グリセロールモノステアレート、グリセロールモノメチルエーテル、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、又はその混合物が含まれている。エステル分散剤は、不飽和アルコール、例えば、アリルアルコール、シンナミルアルコール、プロパルギルアルコール、1-シクロヘキサン-3-オール、又はオレイルアルコールから得ることができる。無灰分散剤を得ることができる他の種類のアルコールは、エーテルアルコールを含み、オキシアルキレン又はオキシアリーレンが含まれている。そのようなエーテルアルコールは、アルキレン基が炭素原子1～8個を有するオキシアルキレン基が150個までのエーテルアルコールによって例示される。エステル分散剤は、コハク酸のジエステル又は酸エステル、即ち、部分的にエステル化したコハク酸、又は部分的にエステル化した多価アルコール又はフェノール、即ち、遊離アルコール又はフェノールヒドロキシ基を有するエステルであってもよい。エステル分散剤は、例えば、米国特許第3,381,022号に記載されている数種の既知の方法のいずれか1つによって調製することができる。

【0022】

他の種類の高分子量無灰分散剤は、マンニッヒ塩基縮合生成物を含んでいる。一般的には、これらの生成物は、例えば、米国特許第3,442,808号に開示されているように、約1モルの長鎖アルキル置換モノ又はポリヒドロキシベンゼンと約1～2.5モルのカルボニル化合物(例えば、ホルムアルデヒドやパラホルムアルデヒド)及び約0.5～2モルのポリアルキレンポリアミンとを縮合することにより調製される。そのようなマンニッヒ塩基縮合生成物は、ベンゼン基上の置換基としてメタロセン触媒重合のポリマー生成物を含んでいてもよく、米国特許第3,442,808号に記載されているのと同様の方法でコハク酸無水物上に置換されたポリマーを有する化合物と反応させてもよい。メタロセン触媒系を用いて合成した官能基化及び/又は誘導体化オレフィンポリマーの例は、上で確認され

10

20

30

40

50

た文献に記載されている。

本発明の分散剤は、好ましくは非ポリマー（例えば、モノ又はビスクシンイミド）である。

本発明の分散剤は、ホウ酸化されていてもよい。そのような分散剤は、米国特許第3,087,936号、同第3,254,025号及び同第5,430,105号に一般的に教示されている従来の手段によってホウ酸化され得る。分散剤のホウ酸化は、アシル窒素含有分散剤を酸化ホウ素、ハロゲン化ホウ素、ホウ酸、又はホウ酸エステルのようなホウ素化合物でアシル化窒素組成物の各モルに対して約0.1～約20原子の割合を得るのに十分な量で処理することにより容易に達成される。

【0023】

10

分散剤又は他の添加剤を潤滑油、又は添加剤濃縮物に、添加重量の一部だけが有効成分（A.I.）であるように希釈剤中で添加することは珍しいことではない。例えば、分散剤は、“添加剤”が50% A.I. 分散剤である場合、同量の希釈剤と共に添加することができる。本明細書に用いられる重量%（wt%）という用語は、分散剤又は他の添加剤、又は分散剤組成物に適用された場合、有効成分の重量を意味する。

脱水ホウ酸ポリマーとして生成物中に生じるホウ素（主として $(\text{HBO}_2)_3$ ）は、アミン塩、例えば、ジイミドのメタホウ酸塩として分散剤のイミドやジイミドに結合すると思われる。ホウ酸化は、十分量のホウ素化合物、好ましくはホウ酸を通常はスラリーとしてアシル窒素化合物に添加し、攪拌しながら約135～約190、例えば、140～170で約1～約5時間加熱し、続いて窒素ストリッピングすることにより行うことができる。また、ホウ素処理は、ホウ酸をジカルボン酸材料とアミンの熱反応混合物に水を除去しながら加えることにより行うことができる。当該技術において既知の他の後反応方法も適用し得る。

20

【0024】

30

好ましくは、本発明の分散剤と配合した潤滑剤組成物のホウ素の組成物重量%と窒素の分散剤重量%との比（B/N）は、約0.005～約0.24、好ましくは約0.07～約0.20、最も好ましくは約0.10～約0.15である。ホウ素は、上記のようにホウ酸塩分散剤によって供給されるホウ素であってもよいが、非分散剤ホウ素供給源で供給されてもよい。本発明の分散剤と配合した潤滑油組成物は、例えば、完全に配合された潤滑油組成物中の活性分散剤の全重量に対してホウ素を約0.1～約0.8重量%、好ましくは約0.2～約0.4重量%含有することができる。

本発明の1種以上の分散剤を他の分散剤と組合させて用いる場合、高官能性（1.7より大きい）及び/又は多分散性が約2.0より大きい分散剤の実質量（例えば、分散剤の全重量に対して10重量%より多い、例えば、30重量%）の使用は避けなければならない。

非分散剤ホウ素供給源は、ホウ素化合物と油溶性又は油分散性添加剤又は化合物とを反応させることにより調製される。ホウ素化合物には、酸化ホウ素、酸化ホウ素水和物、三酸化ホウ素、三フッ化ホウ素、三臭化ホウ素、三塩化ホウ素、ホウ素酸、例えば、ボロン酸、ホウ酸、テトラホウ酸又はメタホウ酸、ホウ素水素化物、ホウ素アミド又はホウ酸の種々のエステルが含まれている。適切な“非分散剤ホウ素供給源”は、油溶性ホウ素含有化合物を含んでいてもよく、好ましくは潤滑油組成物に対して特性を高めることが既知の1種以上のホウ素含有添加剤を含んでいる。そのようなホウ素含有添加剤としては、例えば、ホウ酸塩分散性VI向上剤、アルカリ金属、混合アルカリ金属又はアルカリ土類金属ホウ酸塩、ホウ酸塩過塩基性金属清浄剤、ホウ酸エポキシド、ホウ酸エステル、又はホウ酸アミドが挙げられる。

40

【0025】

アルカリ金属又はアルカリ土類金属ホウ酸塩は、大抵は水和された微粒状金属ホウ酸塩であり、当該技術において既知である。アルカリ金属ホウ酸塩には、混合アルカリ又はアルカリ土類金属ホウ酸塩が含まれている。これらの金属ホウ酸塩は、市販されている。適切なアルカリ金属又はアルカリ土類金属ホウ酸塩及びその製造方法が記載されている代表的特許としては、米国特許第3,997,454号、同第3,819,521号、同第3,853,772号、同第3,907

50

,601号、同第3,997,454号、又は同第4,089,790号が挙げられる。

ホウ酸アミンは、上記ホウ素化合物の1種以上と脂肪アミン、例えば、炭素原子4~18個を有するアミンの1種以上とを反応させることにより調製することができる。アミンとホウ素化合物とを50~300、好ましくは100~250の温度でアミン当量とホウ素化合物当量との比3:1~1:3で反応させることにより調製することができる。

ホウ酸脂肪エポキシドは、一般的には、上記ホウ素化合物と少なくとも1種のエポキシドとの反応生成物である。エポキシドは、一般的には、炭素原子8~30個、好ましくは10~24個、更に好ましくは12~20個を有する脂肪族エポキシドである。有効な脂肪族エポキシドの例としては、ヘプチルエポキシド又はオクチルエポキシドが挙げられる。エポキシド混合物を用いることもできる。例えば、市販のエポキシド混合物は、炭素原子14~16個と炭素原子14~18個を有する。ホウ酸脂肪エポキシドは、大抵既知であり、米国特許第4,584,115号に記載されている。10

【0026】

ホウ酸エステルは、上記ホウ素化合物の1種以上と適切な親油性を有する1種以上のアルコールとを反応させることにより調製することができる。典型的には、アルコールは炭素原子6~30個、又は8~24個を有する。そのようなホウ酸エステルの製造方法は、当該技術において既知である。

ホウ酸エステルは、ホウ酸リン脂質であり得る。そのような化合物、及びそのような化合物の製造方法は、欧州特許出願第0 684 298号に記載されている。

ホウ酸塩過塩基性金属清浄剤は、一部か又は全部のコアのホウ酸塩が炭酸塩に置換されている場合に当該技術において既知である。20

本発明の実施に有効な潤滑油は、軽質留出鉱油から重質潤滑油、例えば、ガソリンエンジン油、潤滑鉱油又はヘビーデューティディーゼル油までの粘度範囲にあってもよい。該油の粘度は、100で測定した場合、一般的には約2 mm²/sec(センチストーク)~約40 mm²/sec、特に約4 mm²/sec~約20 mm²/secの範囲にある。

天然油には、動物油又は植物油(例えば、ヒマシ油、ラード油)、パラフィン系、ナフテン系又は混合パラフィン-ナフテン系の液体石油又は溶媒処理又は酸処理水素化精製鉱油が含まれている。石炭又はけつ岩から得られた潤滑油粘性油も有効なベースオイルとして役立っている。

【0027】

合成潤滑油には、重合又は共重合オレフィンのような炭化水素油又はハロ置換炭化水素油(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、ビフェニル、ターフェニル、アルキル化ポリフェノール)、又はアルキル化ジフェニルエーテル又はアルキル化ジフェニルスルフィド又はその誘導体、類縁体又は同族体が含まれている。

末端ヒドロキシル基がエステル化、エーテル化等によって変性されたアルキレンオキシドポリマー又はインターポリマー又はその誘導体は、他の種類の既知の合成潤滑油である。

エチレンオキシド又はプロピレンオキシドの重合によって調製されたポリオキシアルキレンポリマー、又はポリオキシアルキレンポリマーのアリールエーテル(例えば、分子量1000のメチルポリイソプロピレングリコールエーテル又は分子量1000~1500のポリエチレングリコールのジフェニルエーテル)、又はそのモノ又は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C₃~C₈脂肪酸エステル又はC₁₃オキソ酸ジエステルによって例示される。40

【0028】

他の適切な種類の合成潤滑油は、ジカルボン酸(例えば、フタル酸、コハク酸、アルキルコハク酸又はアルケニルコハク酸、マレイン酸、アゼライン酸、スペリン酸、セバシン酸、フマル酸、アジピン酸、リノール酸二量体、マロン酸、アルキルマロン酸、アルケニルマロン酸)と種々のアルコール(例えば、ブチルアルコール、ヘキシルアルコール、ドデ

10

30

40

50

シルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、エチレンギリコール、ジエチレンギリコールモノエーテル、プロピレンギリコール)とのエステルを含んでいる。そのようなエステルの個々の例としては、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、リノール酸二量体の2-エチルヘキシルジエステル、又は1モルのセバシン酸と2モルのテトラエチレンギリコール及び2モルの2-エチルヘキサン酸とを反応させることにより形成された複合エステルが挙げられる。

合成油として用いられるエステルには、C₅ ~ C₁₂モノカルボン酸とポリオール又はポリオールエステル、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、又はトリペンタエリスリトールから製造されたものが含まれている。

【0029】

シリコーン系油、例えば、ポリアルキルシリコーン油、ポリアリールシリコーン油、ポリアルコキシリコーン油又はポリアリールオキシリコーン油又はシリケート油は、他の有効な種類の合成潤滑油を含んでいる。そのような油には、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)シロキサン又はポリ(メチルフェニル)シロキサンが含まれている。他の合成潤滑油には、リン含有酸(例えば、トリクレシルホスフェート、トリオクチルホスフェート、デシルホスホン酸ジエチルエステル)とポリマー-テトラヒドロフランの液体エステルが含まれている。

未精製、精製又は再精製油は、本発明の潤滑剤に使用し得る。未精製油は、天然又は合成供給源から精製処理せずに直接得られたものである。例えば、レトルト操作から直接得られるけつ岩油、蒸留から直接得られる石油、又はエステル化から直接得られるエステル油が処理せずに用いられる油が未精製油である。精製油は、油が1種以上の性質を向上させるために1種以上の精製工程で更に処理される以外は未精製油と同じである。蒸留、溶剤抽出、酸又は塩基抽出、ろ過又はパーコレーションのような多くの精製法は、当業者に既知である。再精製油は、既に使用された油から始める以外は精製油を供給するために用いられる方法と同じように得られる。そのような再精製油は、再生油又は再処理油として知られ、使用済み添加剤や油分解産物を除去する方法を用いた追加処理にしばしば供される。

【0030】

潤滑粘性油は、I族、II族、III族、IV族又はV族のベースストック又はそのベースストックのベースオイルブレンドを含んでいてもよい。好ましくは、潤滑粘性油は、III族、IV族又はV族ベースストック又はその混合物である。但し、油又は油ブレンドの揮発度がNOACK試験(ASTM D5880)で測定された場合、13.5%以下、好ましくは12%以下、更に好ましくは10%以下、最も好ましくは8%以下であり、粘度指数(VI)が少なくとも120、好ましくは少なくとも125、最も好ましくは約130~140である。

本発明のベースストックとベースオイルの定義は、アメリカ石油協会(API)発行“Engine Oil Licensing and Certification System,” Industry Services Department, 14 Edit. Dec. 1996, Addendum 1, Dec. 1998に見られるものと同じである。前記発行物にはベースストックが次のように分類されている。

a) I族のベースストックは、表E-1に明記された試験法を用いた飽和率が90%未満及び/又はイオウ含有率が0.03%より大きく、粘度指数が80以上で120未満である。

b) II族のベースストックは、表E-1に明記された試験法を用いた飽和率が90%以上でイオウ含有率が0.03%以下であり、粘度指数が80以上で120未満である。

c) III族のベースストックは、表E-1に明記された試験法を用いた飽和率が90%以上でイオウ含有率が0.03%以下であり、粘度指数が120以上である。

d) IV族のベースストックは、ポリ-オレフィン(PAO)である。

10

20

30

40

50

e) V族のベースストックは、I族、II族、III族、又はIV族に含まれない他のすべてのベースストックを含んでいる。

【0031】

【表1】

表E-1 ベースストックの分析法

性質	試験法
飽和率	ASTM D 2007
粘度指数	ASTM D 2270
イオウ含有率	ASTM D 2622
	ASTM D 4294
	ASTM D 4927
	ASTM D 3120

10

20

【0032】

本発明の分散剤組成物は、便利な方法で潤滑油に混合し得る。つまり、本発明の分散剤組成物は、油に所望レベルの濃度で分散又は溶解することにより直接油に添加し得る。潤滑油へのブレンディングは、室温又は高温で起こり得る。また、本発明の化合物を適切な油溶性溶媒又はベースオイルとブレンドして濃縮物を形成し、次に該濃縮物を潤滑油ベースストックとブレンドして最終配合物を得ることができる。そのような濃縮物は、有効成分(A.I.)に対して、典型的には約10～約35重量%、好ましくは約20～約30重量%の本発明の組成物と、濃縮物重量に対して、典型的には約40～80重量%、好ましくは約50～70重量%のベースオイルを含有する。分散特性が十分であるように、完全に配合された潤滑油組成物は、約0.5～約10重量%、好ましくは約1～約8重量%、最も好ましくは約1.5～約5重量%(A.I.に対して)の本発明の分散剤組成物を含有しなければならない。

具体的な性能要求を満たすことを可能にするために追加の添加剤を本発明の組成物に混合することができる。本発明の潤滑油組成物に含むことができる添加剤の例は、清浄剤、金属さび止め剤、粘度指数向上剤、腐食防止剤、酸化防止剤、摩擦調整剤、泡消し剤、耐摩耗性剤又は流動点降下剤である。一部を下で詳述する。

30

【0033】

金属含有又は灰分生成清浄剤は、デポジットを低減又は除去する清浄剤と酸中和剤又はさび止め剤として双方機能し、よって摩耗や腐食を低減すると共にエンジンの寿命が伸びる。清浄剤は、一般的には極性頭部と長い疎水性尾部を含んでいる。極性頭部は酸性有機化合物の金属塩を含んでいる。塩は、通常は正塩又は中性塩として記載される実質的に化学量論量の金属を有してもよく、典型的には全塩基数又はTBN(NASTM D-2896で計測され得る場合)が0～80である。過剰量の金属化合物(多酸化物又は水酸化物)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多量の金属塩基を混合することができる。得られた過塩基性清浄剤は、金属塩基(例えば、炭酸塩)ミセルの外層として中和された清浄剤を含んでいる。そのような過塩基性清浄剤のTBNは150以上、典型的には250～450以上である。

40

用いることができる清浄剤には、金属、特にアルカリ金属又はアルカリ土類金属、例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウム、又はマグネシウムの油溶性中性又は過塩基性スルホン酸塩、石炭酸塩、硫化石炭酸塩、チオリン酸塩、サリチル酸塩、又はナフ

50

テン酸塩又は他の油溶性カルボン酸塩が含まれている。最も一般的に用いられる金属は、潤滑剤に用いられる清浄剤中に共に存在してもよいカルシウムやマグネシウム、又はカルシウム及び/又はマグネシウムとナトリウムとの混合物である。特に便利な金属清浄剤は、TBNが20~450である中性又は過塙基性スルホン酸カルシウム、又はTBNが50~450である中性又は過塙基性石炭酸カルシウム又は硫化石炭酸カルシウムである。過塙基性か中性かその両方いずれの清浄剤の組合せも用いることができる。好ましい潤滑油組成物においては、本発明の分散剤は過塙基性サリチル酸塩清浄剤と組合せて用いられる。他の好ましい潤滑油組成物においては、本発明の分散剤組成物は、中性清浄剤と組合せて用いられる。

【0034】

10

スルホネートは、典型的には、石油の分留から得られるようなアルキル置換芳香族炭化水素のスルホン化又は芳香族炭化水素のアルキル化により得られる。例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、ジフェニル又はそのハロゲン誘導体、例えば、クロロベンゼン、クロロトルエン又はクロロナフタレンをアルキル化することにより得られたものが挙げられる。アルキル化は、炭素原子約3~70個以上を有するアルキル化剤により触媒の存在下に行うことができる。アルカリスルホネートは、アルキル置換芳香族部分に対して、通常は炭素原子約9~約80個以上、好ましくは約16~約60個有する。

油溶性スルホネート又はアルカリスルホン酸は、金属の酸化物、水酸化物、アルコキシド、炭酸塩、カルボン酸塩、硫化物、硫水化物、硝酸塩、ホウ酸塩又はエーテルで中和することができる。金属化合物の量は、最終生成物の所望TBNに関して選ばれるが、典型的には化学量論的に必要とされるものの約100~220重量%（好ましくは少なくとも125重量%）の範囲にある。

20

フェノールと硫化フェノールの金属塩は、酸化物又は水酸化物のような適切な金属化合物と反応させることにより調製され、中性又は過塙基性生成物は当該技術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、フェノールとイオウ又はイオウ含有化合物、例えば、硫化水素、一ハロゲン化イオウ又は二ハロゲン化イオウと反応させて、一般的には、2つ以上のフェノールがイオウ含有架橋で架橋している化合物の混合物である生成物を形成ことにより調製することができる。

【0035】

30

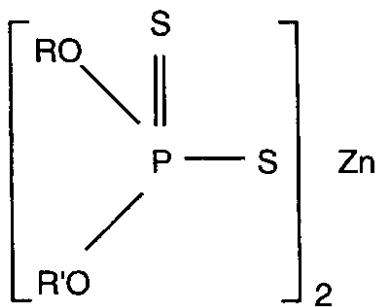
ジヒドロカルビルジチオリン酸金属塩は、耐摩耗性剤や酸化防止剤としてしばしば用いられている。金属は、アルカリ又はアルカリ土類金属、又はアルミニウム、鉛、スズ、モリブデン、マンガン、ニッケル又は銅であってもよい。亜鉛塩が潤滑油中に潤滑油組成物の全重量に対して0.1~10重量%、好ましくは0.2~2重量%の量で最も一般的に用いられている。既知の手法に従って、まず通常は1種以上のアルコール又はフェノールとP₂S₅との反応によりジヒドロカルビルジチオリン酸（DDPA）を形成し、次に生成したDDPAを亜鉛化合物で中和することにより既知の手法に従って調製することができる。例えば、ジチオリン酸は、第一アルコールと第二アルコールの混合物を反応させることにより生成することができる。また、一方のヒドロカルビル基の性質が全体で第二級であり、もう一方のヒドロカルビル基の性質が全体で第一級である多重ジチオリン酸も調製しうる。亜鉛塩を生成するために、塙基性又は中性亜鉛化合物が用いられるが、酸化物、水酸化物又は炭酸塩が最も一般的に用いられる。市販の添加剤は、中和反応で過剰量の塙基性亜鉛化合物を用いるために過剰量の亜鉛をしばしば含有している。

40

好ましい亜鉛ジヒドロカルビルジチオホスフェートは、ジヒドロカルビルジチオリン酸の油溶性塩であり、次式：

【0036】

【化1】



10

【0037】

(式中、R及びR'は同じでも異なってもよく、炭素原子1~18個、好ましくは2~12個を有するヒドロカルビル基であり、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基、アルカリル基又はシクロ脂肪族基のような基を含んでいる。)

で表すことができる。R及びR'として炭素原子2~8個を有するアルキル基が特に好ましい。従って、例えば、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、sec-ブチル、アミル、n-ヘキシリ、i-ヘキシリ、n-オクチル、デシル、ドデシル、オクタデシル、2-エチルヘキシリ、フェニル、ブチルフェニル、シクロヘキシリ、メチルシクロペンチル、プロペニル、ブテニルであってもよい。

油溶性を得るために、ジチオリン酸中の炭素原子(R及びR')の総数は一般的には約5以上である。それ故、亜鉛ジヒドロカルビルジチオホスフェートは、亜鉛ジアルキルジチオホスフェートを含むことができる。本発明は、約0.02~約0.12重量%、好ましくは約0.03~約0.10重量%のリンレベルを有する潤滑剤組成物において用いた場合に特に有効である。更に好ましくは、潤滑油組成物のリンレベルは、約0.08重量%未満、例えば、約0.05~約0.08重量%である。

酸化防止剤又は抗酸化剤は、鉱油が使用中に劣化する傾向を減少するものである。酸化的劣化は、潤滑剤中のスラッジ、金属表面上のワニス状デポジット、又は粘度増加により証明し得る。そのような酸化防止剤には、ヒンダードフェノール、C₅~C₁₂アルキル側鎖を有することが好ましい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、油溶性フェネート又は硫化フェネート、ホスホ硫化又は硫化炭化水素又はエステル、リンエステル、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油溶性銅化合物、又はモリブデン含有化合物が含まれている。

【0038】

少なくとも2つの芳香族基が窒素に直接結合した芳香族アミンは、酸化防止にしばしば用いられる他の種類の化合物である。これらの材料は少量で用いることができるが、本発明の好適実施態様はこれらの化合物を含んでいない。わずかな量、即ち、0.4重量%まで用いることが好ましく、組成物の他の成分から不純物として生じてもよいような量以外は全体で避けることが更に好ましい。

少なくとも2つの芳香族基が1つのアミン窒素に直接結合した典型的な油溶性芳香族アミンは、炭素原子6~16個を有する。アミンは、2つを超える芳香族基を含んでもよい。2つの芳香族基が共有結合又は原子又は基(例えば、酸素原子又はイオウ原子、又は-CO-、-SO₂-又はアルキレン基)で結合し、2つが1つのアミン窒素に結合している合計少なくとも3つの芳香族基を有する化合物は、少なくとも2つの芳香族基が窒素に直接結合した芳香族アミンとみなされる。

芳香環は、典型的には、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルアミノ基、ヒドロキシ基、又はニトロ基より選ばれた1種以上の置換基で置換されている。少なくとも2つの芳香族基が1つのアミン窒素に結合した油溶性芳香族アミンの量は、好ましくは0.4重量%の有効成分を超えてはならない。

【0039】

適切な粘度調整剤の代表例は、ポリイソブチレン、エチレンとプロピレンのコポリマー、

20

30

40

50

ポリメタクリレート、メタクリレートコポリマー、不飽和ジカルボン酸とビニル化合物のコポリマー、スチレンとアクリルエステルのインターポリマー、又はスチレン/イソブレン、スチレン/ブタジエン、又はイソブレン/ブタジエンの部分的に水素化されたコポリマー、又はブタジエンとイソブレンの部分的に水素化されたホモポリマーである。

最終油の他方成分と適合する摩擦調整剤や省燃費剤を含めることもできる。そのような材料の例としては、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、長鎖ポリカルボン酸とジオールのエステル、例えば、二量化不飽和脂肪酸のブタンジオールエステル、オキサゾリン化合物、又はアルコキシリ化アルキル置換モノアミン、ジアミン又はアルキルエーテルアミン、例えば、エトキシリ化獸脂アミン又はエトキシリ化獸脂エーテルアミンが挙げられる。好ましい潤滑油組成物は、本発明の分散剤組成物と、ベースオイルと、窒素含有摩擦調整剤とを含有している。10

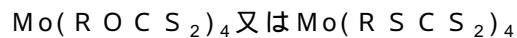
【0040】

他の既知の摩擦調整剤は、油溶性有機モリブデン化合物を含んでいる。そのような有機モリブデン摩擦調整剤は、潤滑油組成物に対して酸化防止と耐摩耗評価も与える。そのような油溶性有機モリブデン化合物の例としては、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、又はその混合物を挙げることができる。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又はアルキルチオキサンテートが特に好ましい。

更に、モリブデン化合物は酸性モリブデン化合物であってもよい。これらの化合物は、ASTM試験D-664又はD-2896滴定操作によって測定されるように塩基性窒素化合物と反応し、典型的には6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、又は他のアルカリ金属モリブデン酸塩又は他のモリブデン塩、例えば、モリブデン酸水素ナトリウム、 MoO_4Cl_4 、 MoO_2Br_2 、 $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_6$ 、三酸化モリブデン又は類似の酸性モリブデン化合物が含まれる。20

【0041】

本発明の組成物に用いられるモリブデン化合物は、特に下記式



(式中、Rは一般的には炭素原子1~30個、好ましくは炭素原子2~12個、最も好ましくは炭素原子2~12個を有するアルキル基、アリール基、アラルキル基及びアルコキシリル基からなる群より選ばれた有機基である。)30

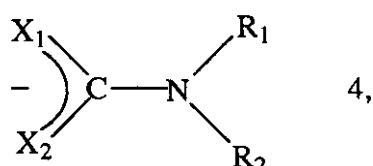
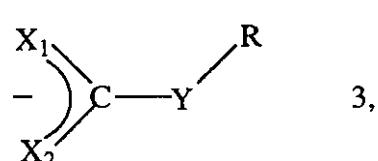
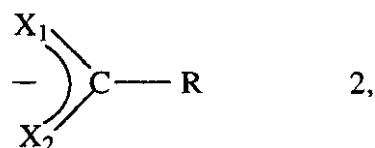
を有する有機モリブデン化合物である。モリブデンジアルキルジチオカルバメートが特に好ましい。

本発明の潤滑組成物に用いられる他のグループの有機モリブデン化合物は、三核モリブデン化合物、特に式 $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_n\text{Q}_z$ を有する化合物又はその混合物であり、ここで、Lは有機基が化合物を油に可溶性又は分散性にするのに十分な数の炭素原子を有する独立して選ばれたリガンドであり、nは1~4であり、kは4~7であり、Qは水、アミン、アルコール、ホスフィン、又はエーテルのような中性電子供与化合物の群より選ばれ、zは0~5の範囲にあり、非化学量論値を含んでいる。リガンドの有機基すべての中には全部で少なくとも21個の炭素原子、例えば、少なくとも25個、少なくとも30個、又は少なくとも35個の炭素原子が存在しなければならない。40

リガンドは、下記基

【0042】

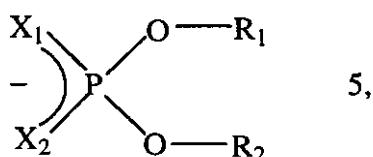
【化2】



10

20

及び



【0043】

30

(式中、X、X₁、X₂及びYは酸素及びイオウの群より独立して選ばれ、R₁、R₂及びRは水素又は有機基より独立して選ばれ、同じでも異なってもよい。)又はその混合物より選ばれる。好ましくは、有機基は、ヒドロカルビル基、例えば、アルキル基(例えば、リガンドの残基に結合している炭素原子が第一級又は第二級であるもの)、アリール基、置換アリール基又はエーテル基である。更に好ましくは、各リガンドは同じヒドロカルビル基を有している。

“ヒドロカルビル”という用語は、リガンドの残基に直接結合している炭素原子を有する置換基であり、本発明の関連の範囲内の性質が優先するヒドロカルビルである。その置換基としては、次のものが含まれる。

1. 炭化水素置換基、即ち、脂肪族(例えば、アルキル又はアルケニル)、脂環式(例えば、シクロアルキル又はシクロアルケニル)置換基、芳香族、脂肪族又は脂環式置換芳香環等、又は環がリガンドの一部によって完成する環状置換基(即ち、2つの指示置換基と共に脂環式基を形成することができる)。

2. 置換炭化水素置換基、即ち、本発明に関連して、置換基の優先するヒドロカルビルの性質を変化させない非炭化水素基を有するもの。当業者は、適切な基を承知している(例えば、ハロ、特にクロロ又はフルオロ、アミノ、アルコキシリル、メルカブト、アルキルメルカブト、ニトロ、ニトロソ、スルホキシ等)。

3. ヘテロ置換基、即ち、本発明の関連の範囲内の性質が優先する炭化水素であるが、炭素原子から構成される鎖又は環に存在する炭素以外の原子を有する置換基。

【0044】

40

50

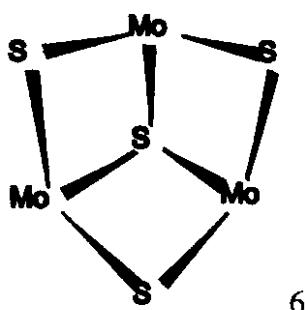
大切なことは、リガンドの有機基が化合物を油に可溶性又は分散性にするのに十分な数の炭素原子を有することである。例えば、各基における炭素原子の数は、一般的には約1～約100、好ましくは約1～約30、更に好ましくは約4～約20の範囲にある。好ましいリガンドとしては、ジアルキルジチオホスフェート、アルキルキサンテート、又はジアルキルジチオカルバメートが含まれ、ジアルキルジチオカルバメートがより好ましい。2つ以上の上記官能性を有する有機リガンドは、リガンドとして作用することができかつ1つ以上のコアに結合することができる。当業者は、本発明の化合物の形成にはコア電荷に釣り合うように適切な電荷をもつリガンドを選ぶことが必要であることを認識するであろう。

式 $\text{Mo}_3 \text{S}_k \text{L}_n \text{Q}_z$ を有する化合物は、アニオンリガンドで囲まれたカチオンコアを有し、下記のような構造

10

【0045】

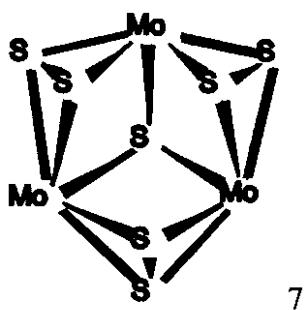
【化3】



6

20

及び



7,

30

【0046】

で表され、正味電荷は+4である。結果として、それらのコアを可溶化するために、全リガンドの全電荷は-4でなければならない。1アニオンの4リガンドが好ましい。理論に縛られることを望まないが、2つ以上の三核コアが1つ以上のリガンドによって結合又は相互接続することができ、リガンドは多座配位子であってもよい。そのような構造も本発明の範囲内である。それには、單一コアへの多重結合を有する多座配位子の例が含まれている。コアのイオウを酸素及び/又はセレンに置換することができると思われる。

40

油溶性又は分散性三核モリブデン化合物は、適切な液体/溶媒中で $(\text{NH}_4)_2 \text{Mo}_3 \text{S}_{13} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ (式中、nは0～2であり、非化学量論値が含まれる。) のようなモリブデン供給源とテトラアルキルチウラムジスルフィドのような適切なリガンド供給源とを反応させることにより調製し得る。他の油溶性又は分散性三核モリブデン化合物は、適切な反応中 $(\text{NH}_4)_2 \text{Mo}_3 \text{S}_{13} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ のようなモリブデン供給源と、テトラアルキルチウラムジスルフィド、ジアルキルジチオカルバメート、又はジアルキルジチオホスフェートのようなリガンド供給源と、シアニドイオン、亜硫酸イオン、又は置換ホスフィンのようなイオウ引抜き剤との反応で形成し得る。また、三核モリブデン-イオウハライド塩、例えば、 $[\text{M}']_2 [\text{Mo}_3 \text{S}_7 \text{A}_6]$ (式中、M'は対イオンであり、AはCl、Br、又はIのようなハロゲンである。) とジアルキルジチオカルバメート又はジアルキルジチオホスフェートのよう

50

なりガンド供給源とを適切な液体/溶媒中で反応させて油溶性又は分散性三核モリブデン化合物を形成する。適切な液体/溶媒は、例えば、水性又は有機であってもよい。

【0047】

化合物の油溶性又は分散性は、リガンドの有機基中の炭素原子の数によって影響されることがある。本発明の化合物においては、リガンドの有機基すべての中に少なくとも21個の全炭素原子が存在しなければならない。好ましくは、選ばれたリガンドは、化合物を潤滑組成物において可溶性又は分散性にするのに十分な数の炭素原子を有する。

本明細書に用いられる“油溶性”又は“分散性”という用語は、すべての割合で油に可溶性、溶解性、混和性、又は懸濁性であることを必ずしも意味しない。

しかしながら、例えば、油が用いられる条件で企図された効果を十分示す程度まで油に可溶性又は安定な分散性であることは意味する。更に、所望される場合には、他の添加剤を更に混合することにより、高いレベルの具体的な添加剤を混合させることもできる。

モリブデン化合物は、好ましくは有機モリブデン化合物である。更に、モリブデン化合物は、好ましくはモリブデンジチオカルバメート(MoDTC)、モリブデンジチオホスフェート、モリブデンジチオホスフィネート、モリブデンキサンテート、モリブデンチオキサンテート、モリブデンスルフィド又はその混合物より選ばれる。最も好ましくは、モリブデン化合物はモリブデンジチオカルバメートとしてある。モリブデン化合物は、三核モリブデン化合物であってもよい。

【0048】

他の好ましい潤滑油組成物においては、本発明の分散剤組成物は油溶性有機モリブデン化合物と組合合わせて用いられる。

粘度指数向上分散剤は、粘度指数向上剤としても分散剤としても機能する。粘度指数向上分散剤の例としては、アミン、例えば、ポリアミンと、ヒドロカルビル置換基が化合物に粘度指数向上特性を与えるのに十分な長さの鎖を含んでいるヒドロカルビル置換モノ又はジカルボン酸との反応生成物が挙げられる。一般的には、粘度指数向上分散剤は、例えば、ビニルアルコールのC₄～C₂₄不飽和エステル又はC₃～C₁₀不飽和モノカルボン酸又はC₄～C₁₀ジカルボン酸と炭素原子4～20個を有する不飽和窒素含有モノマーとのポリマー、C₂～C₂₀オレフィンとアミン、ヒドロキシアミン又はアルコールで中和された不飽和C₃～C₁₀モノ又はジカルボン酸とのポリマー、又はエチレンとC₄～C₂₀不飽和窒素含有モノマーをグラフトするか又は不飽和酸をポリマー主鎖にグラフトし、次にグラフトした酸のカルボン酸基とアミン、ヒドロキシアミン又はアルコールとを反応させることにより反応させたC₃～C₂₀オレフィンとのポリマーであってもよい。好ましい潤滑油組成物は、本発明の分散剤組成物と、ベースオイルと、粘度指数向上分散剤とを含んでいる。

【0049】

潤滑油流動向上剤(LOFI)としても知られる流動点降下剤は、液体が流れる又は流動し得る最低温度を降下させるものである。そのような添加剤は周知である。液体の低温流動性を向上させる典型的な添加剤は、C₈～C₁₈ジアルキルフマレート/酢酸ビニルコポリマー、又はポリメタクリレートである。泡制御は、ポリシロキサン系泡消し剤、例えば、シリコーン油又はポリジメチルシロキサンによって供給され得る。

上記添加剤の一部は、効果が多重であり得る。例えば、1つの添加剤が分散剤-酸化防止剤として作用することができる。この方法は、周知であり、本明細書で更に詳述することを必要としない。

本発明においては、ブレンドの粘度の安定性を維持する添加剤を含むことが必要であってもよい。つまり、極性基含有添加剤はプレブレンディング段階に適した低粘度を達成するが、長期間貯蔵した場合に一部の組成物が粘度増加することが認められた。この粘度増加を制御するのに有効な添加剤には、上で開示された無灰分分散剤の調製に用いられたモノ又はジカルボン酸又は無水物との反応により官能基化された長鎖炭化水素が含まれている。

潤滑組成物が上記添加剤の1種以上を含有している場合、各添加剤は、典型的には、添加剤が所望の機能を示すことを可能にする量でベースオイルにブレンドされる。クランクケ

10

20

30

40

50

ース潤滑剤に用いられる場合、そのような添加剤の代表的有効量を下で挙げる。数値はすべて有効成分の質量%である。

【0050】

【表2】

添加剤	質量%	質量%
	(広範囲)	(好適範囲)
金属清浄剤	0.1 - 15	0.2 - 9
腐食防止剤	0 - 5	0 - 1.5
金属ジヒドロカルビルジチオホスフェート	0.1 - 6	0.1 - 4
抗酸化剤	0 - 5	0.01 - 2
流動点降下剤	0.01 - 5	0.01 - 1.5
泡消し剤	0 - 5	0.001 - 1.5
補助的耐摩耗性剤	0 - 1.0	0 - 0.5
摩擦調整剤	0 - 5	0 - 1.5
粘度調整剤	0.01 - 10	0.25 - 3
ベースストック	残り	残り

10

20

30

【0051】

好ましくは、完全に配合された潤滑油組成物（潤滑粘性油 + 全添加剤）のNoack揮発度は、12以下、例えば、10以下、好ましくは8以下である。

必須ではないが、添加剤を含む1種以上の添加剤濃縮物（濃縮物はしばしば添加剤パッケージと呼ばれる）を調製することが望ましく、よって潤滑油組成物を形成するために数種の添加剤が油に同時に添加し得る。

最終組成物は、濃縮物を5~25質量%、好ましくは5~18質量%、典型的には10~15質量%用いることができ、残りは潤滑粘性油である。

本発明は、下記実施例によって更に理解されるであろう。ここで、部はすべて特にことわらない限り重量部であり、本発明の好適実施態様を含んでいる。

【0052】

【実施例】

実施例

VW TDIエンジン試験は、苛酷さを増している最新バージョンの一連の“ディーゼルデポジット試験”である。試験を合格すると潤滑剤が配合されている方法が様々に決定され得るという程度まで、潤滑油の性能の非常に苛酷な試験として業界内で認識されている。

TDIは、4つのシリンダの1.9リットル81 kW乗用車のディーゼルエンジンである。直接噴射エンジンであり、ターボチャージャーシステムがユニットの動力を増大させるために用いられている。工業用試験手順は、熱間と冷間の運転条件の反復サイクル、いわゆる、PKサイクルからなる。これには、ゼロ荷重での30分のアイドル期間（K(カルト)部分）に続いて全荷重4150 rpmでの150分（P(パワー部分)）が必要である。次に、全サイクルを合計54時間反復させる。この54時間には、4.5リットルの候補潤滑剤の最初の給油の補給

40

50

はない。従って、蒸発、燃焼及び他の物理的損失メカニズムによる減量が受容される。P Kサイクル中、サンプ中の多油の温度が冷間形態の約40 ℃から動力形態の145 ℃に上がる。ピストンの温度は非常に高く、上方の2つのピストンリングは約250~270 ℃の温度を受けていると推定されている。このことは、エンジン油潤滑剤が耐えることを必要とする苛酷な条件やTDiが潤滑剤性能の苛酷試験としてなぜ認識されているかを示している。54時間の終わりに、エンジンを取り出し、分解し、次にピストンについてピストンデポジットとピストンリングスティッキングを評価する。これにより、結果が工業用標準油(RL 206)に相対して評価されて合格性能又は不合格性能が規定される。

【0053】

ピストンをデポジットカバレージの面積と限定したデポジットタイプの面積を試験評価するDIN評価システムに対して評価する。3つのピストングループとグループの間にある2つのピストンランドをデポジットのメリット段階で評価し、100からの評価を示す。数が大きいほど良好であり、100は全体が清浄であることを意味し、0はデポジットで全体が覆われていることを意味する。次に5つの区域評価を平均してピストン全体の清浄度メリット評価を得る。次に4つのピストンの各々の評価を平均して試験用のピストン全体の清浄度を得る。

リングについて、グループ内のデポジット堆積が過度なために起こり得るリングスティッキングを評価する。次にこれをすべてのピストンのリングについて平均として報告し、また、4つのピストンの最大リングスティッキングを観測する。この試験により試験の終わりにピストン清浄度の良好な基準が示されるが、試験が行われている間、介入中の54時間に起こっていることはほとんど洞察されていない。

【0054】

デポジット堆積メカニズムを深く洞察するとともに性能に影響する面積をより良く評価するために、VW TDi手順を変えて中間のピストン評価を得ることができる。そのようにするために、エンジンを12時間毎に停止し、取り出し、ストリッピングし、評価し、戻し、最初の試験油をエンジンに戻し、再スタートさせる。この変更した試験から、デポジットがグループ1に急速に堆積すること(リングスティッキングを生じ得る)、及びグループ3が54時間試験全体で実質的に清浄なままであることはまれないことがわかった。従って、試験における観測の重要な点は、デポジットが堆積しているが、リングスティッキング問題を引き起こすのに十分な堆積を受けていないグループ2でなければならない。しかしながら、VW TDi試験の標準的手順において5つのピストン区域の結果を平均していることによりこの目立った応答は実質的にあいまいである。従って、変更したVW TDi試験手順においては、エンジンを36時間(標準油間で最大の差を与える試験時間)運転し、グループ2の応答だけを考慮する。

上で定義した変更VW TDi試験手順を用いて、本発明の潤滑油組成物を適合していない組成物と比較した。試験した組成物はすべて同じ市販のIII族ベースストックオイルと、分散剤と他の通常の性能添加剤を含有する同量の添加剤パッケージと、同量の粘度調整剤を含有したものである。添加剤パッケージは、使われる1種又は複数種の分散剤によってのみ異なるものとした。これらの高分子量分散剤(すべて約2200の同じようなM_nである)は下記表1で確認される。

【0055】

【表3】

表1

分散剤 #	ポリマーMWD	アミン	官能性	N %	B %
D1	2.1	PEHA	1.0	0.7	0.00
D2	2.1	PAM	1.2	0.89	0.00
D3	2.2	PAM	1.4	1.20	0.00
D4	*	N3/N4/PAM	1.8	1.09	0.00
D5	1.8	PAM	1.4	1.03	0.00
D6	1.8	PAM	1.6	1.22	0.00
D7	2.2	PAM	1.4	1.07	0.27
D8	2.2	PAM	1.4	1.06	0.14

10

* M W D が不明であり容易に求めることができないが2.0より大きいと思われる他の製造業者の市販品。

20

上で確認された分散剤、又はその混合物を用いて、下記表 2 に示されるように潤滑油を配合した。

【 0 0 5 6 】

【表 4】

表 2

油 #	分散剤 #	B/N	官能性	PCAV=65までの時間	PCメリットG2 @ 36時間
1	D1	0.00	1.0	29	66
2	D2	0.00	1.2	21	51
3	D3	0.00	1.4	30	57
4	D4	0.00	1.8	17	31
5	D5	0.00	1.4	56	80
6	D6	0.00	1.6	35	76
7	D7	0.25	1.4	26	46
8	D8	0.13	1.4	50	88
9	D1/D7	0.14	1.0/1.4	51	81

30

40

【 0 0 5 7 】

上記データ（油 1 ~ 4）は、スラッジ/ワニスとすすの粘度制御を最適にする高い窒素含

50

量を得るために官能性を上げるとピストン清浄度結果が劣化することになることを証明している。このことから、第2グループ清浄度メリット（P Cメリット G 2 @36時間）及び油が浸漬前に平均メリット65まで続く時間数について官能性の影響がわかる。油1～3と油5～6との間の比較から、分散剤を調製する前駆ポリマーの狭い分子量分布によってもたらされる改善が証明される。また、官能性が大きすぎると性能が低下する原因となる。油3に相対する油7～9は、中程度官能性システムを用いたホウ酸化と、ホウ素と窒素比による驚くべき依存性によってもたらされた改善を示している。従って、中程度の官能性は、狭いMWDポリマー、好ましくは弱いホウ酸化と組合わせてスラッジ/ワニスとすすの粘度制御（官能性が大きいものから）に最適な窒素をピストンデポジット制御を妥協させずに達成することができる。高度に官能基化された分散剤のピストン清浄度特性は許容しえない（油4）。 10

分散剤組成物と無関係なベースオイルのNoack揮発度のVW TDI結果に対する影響を証明するために、同じ市販のDI添加剤パッケージと粘度調整剤とNoack揮発性が13.5%前後のベースオイルを用いて試料を調製した。結果を表3に示す。

【0058】

【表5】

表3

油 #	Noack揮発性 (油)	Noack揮発性 (組成物)	PCAVメリット @ 54時間
10	14.3	12.3	66
11	12.9	9.9	70

10

20

【0059】

本発明の潤滑油組成物が混合前後に化学的に同じままであってもよい定義された個々の、即ち、別個の成分を含んでいることは留意されるべきである。従って、組成物の各成分の必須成分、又は任意成分又は慣用成分は、配合、貯蔵又は使用条件下で反応してもよく、かつ本発明がそのような反応の結果として得られる、又は得られた生成物に関し、また、包含していることが理解される。 30

本明細書に記載されたすべての特許、論文又は他の試料の開示内容は、本願明細書に含まれるものとする。本発明の原理、好適実施態様及び操作方法を上記明細書に記載してきた。出願人が提起したことはそれらの発明であるが、開示された具体的な実施態様に限定するものとして解釈されるべきでなく、開示された実施態様は限定ではなく例示としてみなされる。本発明の真意を逸脱することなく当業者によって変更がなされてもよい。

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
C 10M 137/06 (2006.01)	C 10M 137/06
C 10M 137/10 (2006.01)	C 10M 137/10 A
C 10M 139/00 (2006.01)	C 10M 139/00 A
C 10M 159/22 (2006.01)	C 10M 159/22
C 10M 169/04 (2006.01)	C 10M 169/04
C 10N 10/12 (2006.01)	C 10N 10:12
C 10N 20/00 (2006.01)	C 10N 20:00 A
C 10N 20/04 (2006.01)	C 10N 20:00 Z
C 10N 30/04 (2006.01)	C 10N 20:04
C 10N 40/25 (2006.01)	C 10N 30:04 C 10N 40:25

(74)代理人 100086771

弁理士 西島 孝喜

(74)代理人 100084663

弁理士 箱田 篤

(72)発明者 イアン エイ ダブリュ ベル

イギリス オックスフォードシャー オーエックス14 1エックスエヌ アービングトン ノリーズ クローズ 5

(72)発明者 ジェイコブ エマート

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 11218 ブレックリン アージール ロード 484

(72)発明者 レイモンド フェローズ

イギリス オックスフォードシャー オーエックス18 2エヌアール バンプトン キャレイス ディーン 35

(72)発明者 アントニオ ガティアレス

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 08619 マーサーヴィル ター ヒールズ ロード 22

(72)発明者 ロバート ロブソン

イギリス オックスフォードシャー オーエックス14 1ディーエス アービングトン パーク ロード 4

合議体

審判長 星野 紹英

審判官 小出 直也

審判官 新居田 知生

(56)参考文献 特開平2-289689(JP,A)

特開平7-150166(JP,A)

特開2000-63865(JP,A)

特開2001-158897(JP,A)

特開2001-31984(JP,A)

特開昭63-150261(JP,A)

米国特許第6051537(US,A)

米国特許第5158696(US,A)

米国特許第4234435(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

(24)

JP 5203550 B2 2013.6.5

C10M 133/16