

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-523959

(P2013-523959A)

(43) 公表日 平成25年6月17日 (2013.6.17)

| | | |
|---------------------------------|----------------|-------------|
| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
| C O 8 F 255/00 (2006.01) | C O 8 F 255/00 | 4 H 1 0 4 |
| C 1 O M 149/04 (2006.01) | C 1 O M 149/04 | 4 J 0 2 6 |
| C 1 O M 159/12 (2006.01) | C 1 O M 159/12 | |
| C 1 O M 149/10 (2006.01) | C 1 O M 149/10 | |
| C 1 O M 129/68 (2006.01) | C 1 O M 129/68 | |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 42 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|---------------|------------------------------|----------|-----------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2013-502710 (P2013-502710) | (71) 出願人 | 593136890 |
| (86) (22) 出願日 | 平成23年3月29日 (2011.3.29) | | カストロール・リミテッド |
| (85) 翻訳文提出日 | 平成24年11月27日 (2012.11.27) | | C A S T R O L L I M I T E D |
| (86) 国際出願番号 | PCT/US2011/030251 | | イギリス国 ウィルトシャー エスエヌ3 |
| (87) 国際公開番号 | W02011/123408 | | 1 アールイー スィンドン パイパーズ |
| (87) 国際公開日 | 平成23年10月6日 (2011.10.6) | | ウェイ ウェイクフィールド ハウス |
| (31) 優先権主張番号 | 61/320,019 | (74) 代理人 | 100140109 |
| (32) 優先日 | 平成22年4月1日 (2010.4.1) | | 弁理士 小野 新次郎 |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | (74) 代理人 | 100075270 |
| | | | 弁理士 小林 泰 |
| | | (74) 代理人 | 100096013 |
| | | | 弁理士 富田 博行 |
| | | (74) 代理人 | 100092967 |
| | | | 弁理士 星野 修 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多機能グラフトポリマー

(57) 【要約】

分散剤として有用な多機能グラフトポリマーの組成物及び製造を記載する。記載される分散剤は、スラッジ及びワニス、並びに煤、摩擦、及び摩耗を制御するのに好適である。この生成物は潤滑剤添加剤として有用である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 主鎖を含み、グラフト可能な部位及び約 10,000 ~ 約 500,000 の範囲の重量平均分子量を有するポリマー；

(b) 2 ~ 約 50 個の炭素原子を有し、窒素及び酸素の少なくとも 1 つを含むエチレン性不飽和の脂肪族又は芳香族モノマー；

(c) アシル化剤及びエポキシドからなる群から選択され、少なくとも 2 つの成分カップリング部位を有し、その少なくとも 1 つがオレフィン性不飽和の部位であるカップリング剤；

(d) カップリング剤とポリマーとの間の反応によって形成されるポリマーの主鎖上のカップリング基と反応することができるアミン；及び

(e) ポリマーと反応することができる有機金属化合物；
のグラフトポリマーを含む多機能グラフトポリマー。

10

【請求項 2】

ポリマーが、ポリオレフィン、ポリエステル、混合オレフィン - エステルポリマー、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 に記載の多機能グラフトポリマー。

【請求項 3】

エチレン、プロピレン、イソブレン、ブタン、ブタジエン、イソブチレン、スチレン、アルキルメタクリレート、アルキルアクリレート、又はこれらの組合せから製造される少なくとも 1 種類のポリマーを含む、請求項 1 又は 2 のいずれかに記載の多機能グラフトポリマー。

20

【請求項 4】

ポリマーが、ホモポリマー、コポリマー、及びターポリマーからなる群から選択される、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の多機能グラフトポリマー。

【請求項 5】

ポリマーが約 150,000 ~ 約 200,000 の重量平均分子量を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の多機能グラフトポリマー。

【請求項 6】

ポリマー主鎖が約 1 ~ 約 20 の多分散度を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の多機能グラフトポリマー。

30

【請求項 7】

ポリマー主鎖が約 1 ~ 約 15 の多分散度を有する、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の多機能グラフトポリマー。

【請求項 8】

エチレン性不飽和モノマーが、1 - ビニルイミダゾール、1 - ビニル - 2 - ピロリジノン、N - アリルイミダゾール、1 - ビニルピロリジノン、2 - ビニルピリジン、4 - ビニルピリジン、N - メチル - N - ビニルアセトアミド、ジアリルホルムアミド、N - メチル - N - アリルホルムアミド、N - エチル - N - アリルホルムアミド、N - シクロヘキシル - N - アリルホルムアミド、4 - メチル - 5 - ビニルチアゾール；N - アリルジイソオクチルフェノチアジン；2 - メチル - 1 - ビニルイミダゾール、3 - メチル - 1 - ビニルピラゾール、N - ビニルプリン、N - ビニルピペラジン、ビニルピペリジン、ビニルモルホリン、及びこれらの組合せからなる群から選択される、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の多機能グラフトポリマー。

40

【請求項 9】

エチレン性不飽和モノマーが、イオウ、リン、ハロゲン、又はこれらの組合せを更に含む、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の多機能グラフトポリマー。

【請求項 10】

ポリマー 1 モルあたり約 0.5 モル ~ 約 1.2 モルのエチレン性不飽和モノマーを含む、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の多機能グラフトポリマー。

50

【請求項 1 1】

ポリマー 1 モルあたり約 1 . 0 モル～約 1 1 モルのエチレン性不飽和モノマーを含む、請求項 1 ～ 1 0 のいずれかに記載の多機能グラフトポリマー。

【請求項 1 2】

カップリング剤が、モノカルボン酸、ジカルボン酸、ポリカルボン酸、かかるカルボン酸の無水物、かかるカルボン酸の低級アルキルエステル、かかるカルボン酸のハロゲン化物、及びこれらの組合せからなる群から選択されるアシル化剤を含む、請求項 1 ～ 1 1 のいずれかに記載の多機能グラフトポリマー。

【請求項 1 3】

カップリング剤が、モノ不飽和 $C_3 \sim C_{10}$ モノカルボン酸、モノ不飽和 $C_4 \sim C_{10}$ ジカルボン酸、これらの無水物、及びかかるアシル化剤の 2 種類以上の混合物からなる群から選択されるアシル化剤を含む、請求項 1 ～ 1 2 のいずれかに記載の多機能グラフトポリマー。

10

【請求項 1 4】

ポリマー 1 モルあたり約 0 . 5 モル～約 1 2 モルのカップリング剤を有する、請求項 1 ～ 1 3 のいずれかに記載の多機能グラフトポリマー。

【請求項 1 5】

ポリマー 1 モルあたり約 1 . 0 モル～約 1 1 モルのカップリング剤を有する、請求項 1 ～ 1 4 のいずれかに記載の多機能グラフトポリマー。

【請求項 1 6】

カップリング剤とエチレン性不飽和モノマーとのモル比が約 1 : 2 0 ～約 2 0 : 1 である、請求項 1 ～ 1 5 のいずれかに記載の多機能グラフトポリマー。

20

【請求項 1 7】

カップリング剤とエチレン性不飽和モノマーとのモル比が約 1 : 1 2 ～約 1 2 : 1 である、請求項 1 ～ 1 6 のいずれかに記載の多機能グラフトポリマー。

【請求項 1 8】

アミンが第 1 級アミン及び第 2 級アミンからなる群から選択される、請求項 1 ～ 1 7 のいずれかに記載の多機能グラフトポリマー。

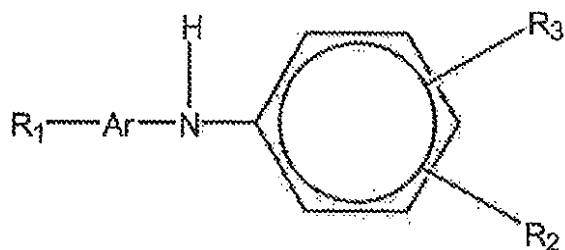
【請求項 1 9】

アミンが、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、アミノ - アルキル - 置換ピペラジン、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ミン、テトラエチレンペンタミン、トリメチレンジアミン、ペンタエチレンヘキサミン、ジ(トリメチレン)トリアミン、3 - モルホリノプロピルアミン、アニリン、4 - モルホリンアニリン、ベンジルアミン、フェニルエチルアミン、3 - フェニル - 1 - プロピルアミン、N - フェニル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、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 - フェニルナフタレンジアミン、N' - アミノプロピル - N - フェニルフェニレンジアミン、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、(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、2 - メチル - 1 - (2 - アミノブチル) ピペラジン、式：

30

40

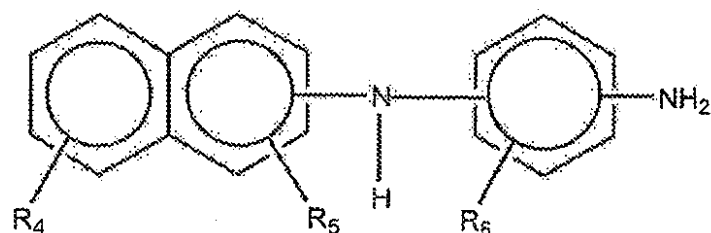
【化 1】



(式中、Arは芳香族基であり、 R_1 は、水素、-NH-アリール、-NH-アリールアルキル、-NH-アルキルアリール、或いは、アルキル、アルケニル、アルコキシル、アリールアルキル、アルキルアリール、ヒドロキシアルキル、又はアミノアルキル基であってよい、4～24個の炭素原子を有する分岐又は直鎖の基であり、 R_2 は、-NH₂、-(NH(CH₂)_n-)_m-NH₂、CH₂-(CH₂)_n-NH₂、-アリール-NH₂(ここで、n及びmはそれぞれ1～10の値を有する)であり、 R_3 は、水素、或いは4～24個の炭素原子を有してよいアルキル、アルケニル、アルコキシル、アリールアルキル、又はアルキルアリール基である)

よって表されるか；或いは式：

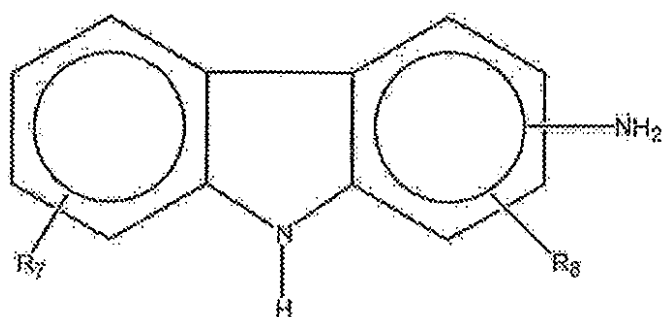
【化 2】



(式中、 R_4 、 R_5 、及び R_6 は、水素、或いは1～10個の炭素原子を含み、アルキル、アルケニル、アルコキシル、アルキルアリール、アリールアルキル、ヒドロキシアルキル、又はアミノアルキル基であってよい線状又は分岐の炭化水素基であり、 R_4 、 R_5 、及び R_6 は同一であっても異なってもよい)

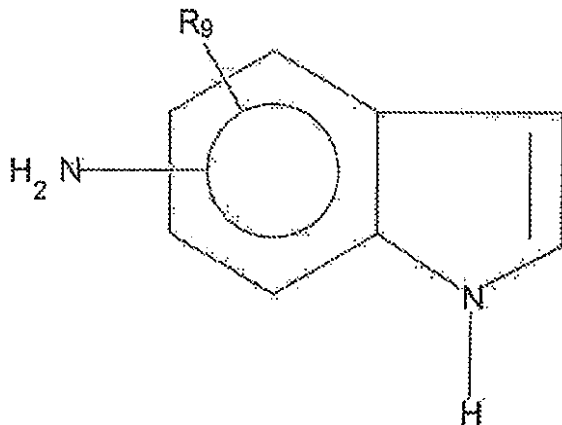
によって表されるN-アリールフェニレンジアミン；式：

【化 3】



(式中、 R_7 及び R_8 は、水素、或いは1～14個の炭素原子を有するアルキル、アルケニル、又はアルコキシル基を表し、 R_7 及び R_8 は同一であっても異なってもよい) によって表されるアミノカルバゾール；式：

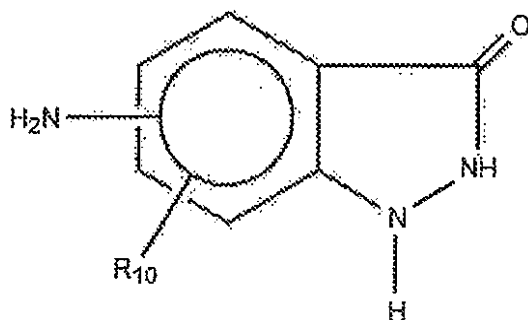
【化 4】



10

(式中、 R_9 は、水素、或いは 1 ~ 14 個の炭素原子を有するアルキル基を表す)
 によって表されるアミノインドール；式：

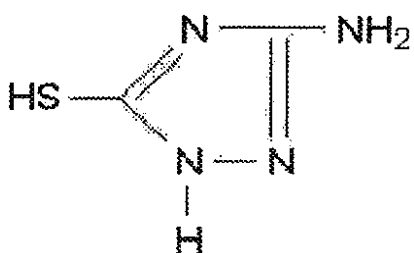
【化 5】



20

(式中、 R_{10} は、水素、或いは 1 ~ 14 個の炭素原子を有するアルキル基である)
 によって表されるアミノインダゾリノン；式：

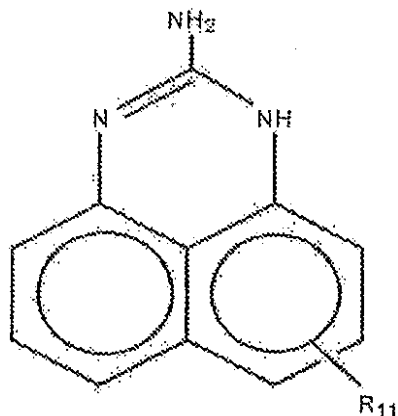
【化 6】



30

によって表されるアミノメルカプトトリアゾール；及び式：

【化 7】



40

(式中、 R_{11} は、水素、或いは 1 ~ 14 個の炭素原子を有するアルキル又はアルコキシル基を表す)

50

によって表されるアミノペリミジン；並びにこれらの組合せからなる群から選択される、請求項 1 ～ 18 のいずれかに記載の多機能グラフトポリマー。

【請求項 20】

カップリング剤とアミンとのモル比が約 1 : 10 ～ 約 6 : 1 である、請求項 1 ～ 19 のいずれかに記載の多機能グラフトポリマー。

【請求項 21】

カップリング剤とアミンとのモル比が約 1 : 3 ～ 約 4 : 1 である、請求項 1 ～ 20 のいずれかに記載の多機能グラフトポリマー。

【請求項 22】

ポリマー 1 モルあたりのエチレン性不飽和モノマー、カップリング剤とアミンとの反応生成物、及び有機金属化合物の合計モル数が約 0.5 モル乃至約 20 モル以下である、請求項 1 ～ 21 のいずれかに記載の多機能グラフトポリマー。

10

【請求項 23】

ポリマー 1 モルあたりのエチレン性不飽和モノマー、カップリング剤とアミンとの反応生成物、及び有機金属化合物の合計モル数が約 1 モル乃至約 10 モル以下である、請求項 1 ～ 22 のいずれかに記載の多機能グラフトポリマー。

【請求項 24】

有機金属化合物が、モリブデン、コバルト、チタン、カルシウム、マグネシウム、マンガ、ビスマス、タングステン、及び銅からなる群から選択される金属元素を含む、請求項 1 ～ 23 のいずれかに記載の多機能グラフトポリマー。

20

【請求項 25】

有機金属化合物が、モリブデン、コバルト、チタン、カルシウム、マグネシウム、マンガ、ビスマス、タングステン、及び銅からなる群から選択される金属成分を含む金属カルボン酸塩を含む、請求項 1 ～ 24 のいずれかに記載の多機能グラフトポリマー。

【請求項 26】

有機金属化合物が少なくとも 1 つの $C_6 \sim C_{40}$ カルボキシレート基を有する金属カルボン酸塩を含む、請求項 1 ～ 25 のいずれかに記載の多機能グラフトポリマー。

【請求項 27】

有機金属化合物がモリブデン化合物を含む、請求項 1 ～ 26 のいずれかに記載の多機能グラフトポリマー。

30

【請求項 28】

有機金属化合物がモリブデンカルボン酸塩を含む、請求項 1 ～ 27 のいずれかに記載の多機能グラフトポリマー。

【請求項 29】

有機金属化合物が、 $C_6 \sim C_{40}$ 炭素原子を有する少なくとも 1 つの線状又は分岐カルボキシレート基を含むモリブデンカルボン酸塩を含む、請求項 1 ～ 28 のいずれかに記載の多機能グラフトポリマー。

【請求項 30】

有機金属化合物が、モリブデンボロネオデカノエート、モリブデン 2 - エチルヘキサノエート 4 - ノニルオキシベンゾエート、モリブデン (イソステアレート) (4 - ノニルオキシベンゾエート)、モリブデンドデシルベンゼンスルホネート、モリブデン C_{18} 分岐 - 線状カルボキシレート、モリブデン C_{36} 線状カルボキシレート、モリブデン $C_{36} + C_{18}$ 分岐 - 線状カルボキシレート、モリブデン C_{36} 分岐 - 線状カルボキシレート、モリブデン $C_{36} / C_{36} +$ 線状カルボキシレート、モリブデン $C_{36} +$ 分岐アルキルカルボキシレート / t - ブチルベンゾエート、モリブデン C_{18} 分岐アルキルカルボキシレート / t - ブチルベンゾエート、モリブデンオレエート、モリブデン C_{18} 線状アルキルカルボキシレート / t - ブチルベンゾエート、モリブデンオクトエート、モリブデンアセチルアセトナート、及びこれらの組合せからなる群から選択されるモリブデン化合物を含む、請求項 1 ～ 29 のいずれかに記載の多機能グラフトポリマー。

40

【請求項 31】

50

有機金属化合物がモリブデンアセチルアセトナートを含む、請求項 1 ~ 3 0 のいずれかに記載の多機能グラフトポリマー。

【請求項 3 2】

有機金属化合物がモリブデンオクトエートを含む、請求項 1 ~ 3 1 のいずれかに記載の多機能グラフトポリマー。

【請求項 3 3】

有機金属化合物がモリブデンボロネオデカノエートを含む、請求項 1 ~ 3 2 のいずれかに記載の多機能グラフトポリマー。

【請求項 3 4】

(a) ポリマーとカップリング剤を開始剤の存在下で反応させて、ポリマーの主鎖の上に反応に利用できるカップリング基を有するグラフト反応生成物を形成し；

10

(b) 工程 (a) において形成されるグラフト反応生成物を開始剤の存在下でエチレン性不飽和モノマーと反応させて、エチレン性不飽和モノマーとポリマーとのグラフト反応生成物を形成し；

(c) 工程 (b) において形成されるグラフト反応生成物を、ポリマーの主鎖上のカップリング基と反応することができるアミンと反応させて、アミンとポリマー主鎖上のカップリング基との反応生成物を形成し；そして

(d) 有機金属化合物を工程 (c) の生成物と反応させて多機能グラフトポリマーを形成する；

ことを含む、請求項 1 に記載の多機能グラフトポリマーの製造方法。

20

【請求項 3 5】

(a) 溶液中において、ポリマーとカップリング剤を開始剤の存在下で反応させて、反応に利用できるカップリング基を有するグラフト反応生成物を形成し；

(b) 溶液中において、工程 (a) において形成されるグラフト反応生成物を開始剤の存在下でエチレン性不飽和モノマーと反応させて、エチレン性不飽和モノマーとポリマーとのグラフト反応生成物を形成し；

(c) 溶液中において、工程 (b) において形成されるグラフト反応生成物を、ポリマーの主鎖上のカップリング基と反応することができるアミンと反応させて、アミンとポリマー主鎖上のカップリング基との反応生成物を形成し；そして

(d) 溶液中において、有機金属化合物を工程 (c) の生成物と反応させて多機能グラフトポリマーを形成する；

30

ことを含む、請求項 1 に記載の多機能グラフトポリマーの製造方法。

【請求項 3 6】

反応を、グループ I、グループ II、グループ III、グループ IV、グループ V ベースストック、及びこれらの混合物から選択される溶媒中で行う、請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 3 7】

(a) ポリマーを溶融体としてカップリング剤と熱的か又は開始剤の存在下で反応させて、反応に利用できるポリマー主鎖上のカップリング基を有するグラフト反応生成物を形成し；

40

(b) 工程 (a) において形成されるグラフト反応生成物を溶融体として熱的か又は開始剤の存在下でエチレン性不飽和モノマーと反応させて、エチレン性不飽和モノマーとポリマーとのグラフト反応生成物を形成し；

(c) 工程 (b) において形成されるグラフト反応生成物を溶融体としてか又は溶液中で、ポリマーの主鎖上のカップリング基と反応することができるアミンと反応させてアミンとポリマー主鎖上のカップリング基との反応生成物を形成し；そして

(d) 有機金属化合物を溶融体としてか又は溶液中で工程 (c) の生成物と反応させて多機能グラフトポリマーを形成する；

工程を含む、請求項 1 に記載の多機能グラフトポリマーの製造方法。

【請求項 3 8】

50

工程 (a) において、まずポリマーを溶融し、次にカップリング剤及び開始剤と混合する、請求項 37 に記載の方法。

【請求項 39】

有効量の請求項 1 ~ 33 のいずれかに記載の多機能グラフトポリマーを油中に導入することを含む、潤滑油の煤処理性、粘度、スラッジ及びワニス制御性、摩擦調整及び耐摩耗特性を向上させる方法。

【請求項 40】

(a) 潤滑剤基油；

(b) 少なくとも約 0 . 0005 重量 % 乃至約 25 重量 % の請求項 1 ~ 33 のいずれかに記載の多機能グラフトポリマー；及び

(c) 0 重量 % ~ 約 25 重量 % の他の潤滑油添加剤；
を含む潤滑油。

10

【請求項 41】

(a) 潤滑剤基油；

(b) 少なくとも約 0 . 005 重量 % 乃至約 20 重量 % の請求項 1 ~ 33 のいずれかに記載の多機能グラフトポリマー；及び

(c) 0 重量 % ~ 約 25 重量 % の他の潤滑油添加剤；
を含む潤滑油。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本出願は、2010年4月1日出願の米国仮特許出願 61 / 320 , 019 (その全部を明確に参照として本明細書中に包含する) からの優先権の利益を主張する。

本発明は、約 10 , 000 ~ 約 500 , 000 の分子量を有するポリマー主鎖を有する新規な多機能グラフトポリマーに関する。ポリマー主鎖に、スラッジ及びワニス制御性に関連するモノマー、煤制御性及びそれによって煤制御性に関連する粘度制御性に関連するモノマー、及び耐摩耗特性に関連するモノマーをグラフトして、それによって複数の性能作用を示すグラフトポリマーを与える。本発明はまた、かかる新規な多機能グラフトポリマーを製造する方法、及びかかる新規な多機能ポリマーを含む潤滑油組成物にも関する。

【背景技術】

30

【0002】

内燃エンジンを潤滑するために用いる潤滑油組成物は、潤滑粘度の基油又は複数のかかる油の混合物、並びに油の性能特性を向上させるために用いる添加剤を含む。例えば、添加剤は、幾つの特徴の中でも特に、洗浄性及び分散性を向上させ、エンジンの摩耗を減少させ、熱及び酸化に対する安定性を与え、油の消費を減少させ、腐食を抑制し、分散剤として作用させ、そして摩擦損失を減少させるために用いる。しかしながら、それぞれのかかる添加剤は配合潤滑油の別々の成分であり、コストを増加させる。幾つもの添加剤は、分散剤 / 粘度調節剤のように複数の利益を与える。他の添加剤は、潤滑油の 1 つの特性を向上させるが、他の特性に対して悪影響を与える。而して、全体として最適の性能を有する潤滑油を与えるためには、利用できる種々の添加剤の全ての効果を明らかにしつつ理解して、注意深く潤滑剤の添加剤含量のバランスを取ることが必要である。更に、それぞれの添加剤は配合潤滑油の別々の成分であり、コストを増加させる。而して、潤滑油の他の特性に対して悪影響を与えることなく、潤滑油の 1 つより多い性能特性を制御する単一の多機能添加剤を有することが有益であろう。

40

【0003】

例えば、米国特許 4 , 234 , 435 においては、ポリアルケン、及びマレイン酸又はフマル酸或いはその特定の誘導体のような二塩基性カルボキシル反応物質から誘導されるカルボン酸アシル化剤が開示されている。アシル化剤を、ポリエチレンポリアミン及びポリオールのような更なる反応物質と反応させて、潤滑剤添加剤として有用な誘導体を製造することができる。

50

【 0 0 0 4 】

米国特許 5 , 6 1 4 , 4 8 0 においては、特定のアミンを、置換基中に少なくとも約 5 0 個の炭素原子を含む置換コハク酸アシル化剤と反応させることによって製造されるカルボキシル誘導体を含む潤滑組成物及び濃縮液が開示されている。

【 0 0 0 5 】

米国特許 6 , 1 0 7 , 2 5 8 においては、1 より多いアミン、チオール、及び / 又はヒドロキシル官能基を含むカップリング化合物と反応させ、これをまた、アシル化オレフィンコポリマーのカルボキシル官能基と反応することができる 1 つのみの官能基を含む性能向上化合物と反応させた、反応性カルボキシル官能基を含むアシル化オレフィンコポリマーを含む、分散性を与える官能化オレフィンコポリマーが開示されている。

10

【 0 0 0 6 】

2 0 0 2 年 6 月 2 5 日に発行のGoldblattらの米国特許 6 , 4 1 0 , 6 5 2 においては、分散剤粘度指数調節剤として有用なグラフトコポリマー、及びかかるグラフトコポリマーの製造方法が開示されている。開示されている方法は、(a) 約 2 0 , 0 0 0 ~ 約 5 0 0 , 0 0 0 の重量平均分子量を有するグラフト可能なポリマー又はコポリマー、エチレン性不飽和の、イオウ、窒素、及び / 又は酸素を含有するグラフト可能なモノマー、及びかかるモノマー及びグラフト可能なコポリマー又はポリマーをグラフトするのに十分な量の開始剤を準備し；(b) 上記のグラフト可能なコポリマー又はポリマーを溶融ブレンド装置中に導入し；(c) 上記のグラフト可能なモノマーを溶融ブレンド装置中に導入し；(d) 上記の開始剤を溶融ブレンド装置中に導入し（ここで、上記のグラフト可能なコポリマー又はポリマー、グラフト可能なモノマー、及び開始剤の少なくとも 1 つは、極性又は非極性溶媒の少なくともいずれかの存在下で溶融ブレンド装置中に導入する）；そして(e) 溶融ブレンド装置内で上記のグラフト可能なコポリマー又はポリマー、モノマー、及び開始剤を反応させて、それによって上記のグラフトコポリマーを生成物として形成する；工程を含む。上記のGoldblattらの ' 6 5 2 においてはまた、基油及び上記のグラフトコポリマーを含む潤滑油組成物も開示されている。

20

【 0 0 0 7 】

2 0 0 8 年 5 月 1 3 日発行のGoldblattらの米国特許 7 , 3 7 1 , 7 1 3 においては、アミンとアシル化剤との間の反応の生成物として形成されるグラフト可能なモノマーが開示されている。反応生成物は、窒素又は酸素原子を有するグラフト可能なエチレン性不飽和の脂肪族又は芳香族モノマーである。このグラフト可能なモノマーを次に、約 1 0 , 0 0 0 ~ 約 7 5 0 , 0 0 0 の重量平均分子量を有するポリオレフィン主鎖上にグラフトして、分散剤粘度指数向上特性を有するグラフトコポリマーを形成する。より詳しくは、上記のポリオレフィン主鎖を溶媒中に溶解し、得られる溶液にグラフト可能なモノマー及び開始剤を加える。別の形態においては、溶融ブレンド手順を用いてグラフト可能なモノマーを上記のポリオレフィン上にグラフトすることができる。上記のGoldblattらの ' 7 1 3 においてはまた、炭化水素基油及び上記のグラフトコポリマーを含む潤滑油組成物も開示されている。

30

【 0 0 0 8 】

公開 2 0 0 8 / 0 2 9 3 6 0 0 - A 1 として 2 0 0 8 年 1 1 月 2 7 日に公開されたGoldblattらの米国特許出願 1 1 / 9 1 2 , 8 4 7 においては、約 1 0 , 0 0 0 ~ 約 1 , 0 0 0 , 0 0 0 の重量平均分子量を有するポリオレフィン又はポリエステル主鎖にグラフトされているモノマーの 2 つの群（モノマーの 1 つの群は分散性、粘度指数向上、並びにスラッジ及びワニス制御性を与え、モノマーの他の群は煤処理性を与える）を含む多機能グラフトポリマーが開示されている。一般に、1 つのかかるモノマーの群は、2 ~ 約 5 0 個の炭素原子を有し、酸素又は窒素、又は酸素と窒素の両方を含むエチレン性不飽和の脂肪族又は芳香族モノマーを含み、分散性、粘度指数向上性、並びにスラッジ及びワニス制御性を与える。他のかかるモノマーの群であるアシル化剤は、反応のためのアシル基を与え、アミンと反応して煤処理性能を与えるのに好適な置換基を形成する。一般に、かかるアミンは適当なアシル化剤と縮合反応させることができる第 1 級及び第 2 級アミンを含む。

40

50

【 0 0 0 9 】

Goldblattらの ' 8 4 7 においてはまた、炭化水素基油及び上記記載の多機能グラフトポリマーを含む潤滑油も開示されている。多機能グラフトポリオレフィン又はポリエステルは、粘度、スラッジ、ワニス、及び煤を制御するための添加剤として機能する。かかる潤滑油は、開示されている多機能グラフトポリマーの (a) 優れた分散性、及び (b) 煤制御特性の両方を利用しており、このためにより低い量の他の添加剤しか必要ではなく、或いはより少ない添加剤しか必要でない。

【 0 0 1 0 】

Goldblattらの ' 8 4 7 においてはまた上記の多機能グラフトポリマーの有効な製造方法も開示されており、ここでは、ここに記載されている多機能グラフトポリマーを生成させるためにグラフトの順番が重要である。煤処理並びにスラッジ及びワニス制御の両方に関する良好な性能を達成するためには、まずグラフト可能なアシル化剤をポリマー主鎖上にグラフトして、それによってアシル基を含むポリマーを形成することが重要である。次に、スラッジ及びワニス処理性に関連するモノマー又はモノマーの群を導入して反応させる。最後に、アシル基と反応することができる 1 種類又は複数のアミンを導入し、アシル化ポリマーと反応させて、それによってグラフトポリマーに煤処理性能を与える。

10

【 0 0 1 1 】

向上した摩耗性能を与えるために、通常の潤滑剤に耐摩耗添加剤を配合する。金属ヒドロカルビルジチオホスフェート、特に亜鉛ジアルキルジチオホスフェート (Z D D P) が、内燃エンジンのための潤滑油において用いられる主要な耐摩耗添加剤である。Z D D P は比較的低いコストで優れた摩耗保護を与え、また酸化防止剤としても機能する。しかしながら、潤滑剤中のリンが自動車排ガス触媒の実効寿命を短くする可能性があることの幾つかの証拠がある。したがって、産業界は潤滑剤が含むことができるリンの量を制限している。以前の産業分野 (I L S A C G F - 3) は 1 0 0 0 p p m の潤滑剤リン限界を義務づけていた。現在の米国における公共用充填油の分野 (I L S A C G F - 4) は、更により厳しい限界である、8 0 0 p p m 以下の最大リン含量を義務づけている。将来の標準規格は、5 0 0 p p m 以下の最大リン含量のような更により厳しい限界を求める可能性がある。

20

【 0 0 1 2 】

したがって、これらの新しい要求を満足するために、潤滑油、特に向上した燃料経済性のための比較的高い粘度指数及び低い揮発度を有する基油が配合され、減少した量のリン含有耐摩耗添加剤によって優れた低温バルブトレイン摩耗性能及び酸化防止特性も与える潤滑油を与えることが有利であろう。

30

【 0 0 1 3 】

Khorramianの米国特許 5 , 3 4 6 , 6 3 5 及び 5 , 4 3 9 , 6 0 5 においては、無灰摩擦減少剤、無灰耐摩耗 / 極圧添加剤、酸化防止剤、金属洗浄剤、並びにポリマー粘度調節剤及び流動性向上剤の複合ブレンドを含む、リン含有耐摩耗添加剤を完全に含まない潤滑油 (この組成物は許容できる特性を与えるとしてされている) が記載されている。これらの組成物にはまた、摩擦調節剤としてモリブデン含有添加剤を含ませることもできる。

40

【 0 0 1 4 】

Bodenらの米国特許 5 , 5 2 3 , 0 0 8 (その全部を参照として本明細書中に包含する) においては、分散剤粘度指数調節剤として用いるための窒素含有及び / 又は酸素含有モノマーを含むポリオレフィンが記載されている。グラフトポリオレフィンは、グラフトポリオレフィン主鎖 1 モルあたり少なくとも約 1 3 モルの N - ビニルイミダゾール (同様に 1 - ビニルイミダゾールとして知られる) 又は他のエチレン性不飽和の窒素含有及び / 又は酸素含有モノマーを含む。また、潤滑剤基油及び上記記載のグラフトポリオレフィンを含む潤滑油、並びに分散剤粘度指数調節剤の製造方法も記載されている。N - ビニルイミダゾール又は他のエチレン性不飽和の窒素含有及び / 又は酸素含有モノマーとグラフト可能なポリオレフィンを、ポリオレフィン 1 モルあたり少なくとも約 1 3 モルのモノマーをグラフトするのに十分な開始剤を用いて反応させる。

50

【 0 0 1 5 】

公開 2 0 0 6 / 0 2 0 5 6 1 1 - A 1 として 2 0 0 6 年 9 月 1 4 日に公開された Sauer の米国特許出願 1 1 / 3 7 1 , 4 8 1 においては、約 2 0 , 0 0 0 ~ 約 5 0 0 , 0 0 0 の重量平均分子量を有するポリオレフィン、2 ~ 約 5 0 個の炭素原子を有する窒素含有エチレン性不飽和脂肪族又は芳香族モノマー（これは、スラッジ及びワニス処理性に関係する分散性を与える）、並びにポリオレフィンと反応することができ、耐摩耗特性を与える有機金属化合物のグラフトポリマーを含む多機能ポリマーが開示されている。有機金属化合物は、金属カルボン酸塩及び金属酸化物を含み、更にモリブデン、コバルト、チタン、カルシウム、マグネシウム、マンガン、ビスマス、タンゲステン、及び銅からなる群から選択される金属元素を含む。多機能グラフトポリマーは、約 8 ~ 約 1 6 モルの窒素含有エチレン性不飽和モノマー、及び約 2 ~ 5 モルの有機金属モノマーを含む。

10

【 0 0 1 6 】

Sauer の ‘ 4 8 1 においてはまた、上記記載の多機能グラフトポリマーの製造方法も開示されている。開示されている方法は、約 2 0 , 0 0 0 ~ 約 5 0 0 , 0 0 0 の重量平均分子量を有するポリオレフィン、開始剤、及び 2 ~ 約 5 0 個の炭素原子を有し、上記記載のポリオレフィンと反応することができる上記記載の窒素含有エチレン性不飽和脂肪族又は芳香族モノマーを準備する工程を含む。ポリオレフィンを溶媒中に溶解して溶液を形成し、得られる溶液中に窒素含有エチレン性不飽和モノマーを分散させる。開始剤の開始温度より高い温度において開始剤を溶液に加えて、分散剤ポリマーが形成されるようにする。得られる溶液を同じ温度に維持し、得られる溶液に上記記載の有機金属化合物を加え、同じ温度においてグラフト分散剤ポリマーにグラフトして、それによって上記記載の多機能ポリマーを形成する。

20

【 0 0 1 7 】

Sauer の ‘ 4 8 1 においてはまた、潤滑剤基油、少なくとも約 0 . 1 重量% の上記記載の多機能ポリマー、及び 0 重量% ~ 約 4 重量% の他の分散剤を含む潤滑油組成物も開示されている。かかる潤滑油は、多機能グラフトポリマーの優れた分散性及び耐摩耗特性の両方を用いており、このためにより少ない添加剤しか必要でない。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 8 】

- 【 特許文献 1 】 米国特許第 4 , 2 3 4 , 4 3 5 号明細書
- 【 特許文献 2 】 米国特許第 5 , 6 1 4 , 4 8 0 号明細書
- 【 特許文献 3 】 米国特許第 6 , 1 0 7 , 2 5 8 号明細書
- 【 特許文献 4 】 米国特許第 6 , 4 1 0 , 6 5 2 号明細書
- 【 特許文献 5 】 米国特許第 7 , 3 7 1 , 7 1 3 号明細書
- 【 特許文献 6 】 米国公開 2 0 0 8 / 0 2 9 3 6 0 0 - A 1
- 【 特許文献 7 】 米国特許第 5 , 3 4 6 , 6 3 5 号明細書
- 【 特許文献 8 】 米国特許第 5 , 4 3 9 , 6 0 5 号明細書
- 【 特許文献 9 】 米国特許第 5 , 5 2 3 , 0 0 8 号明細書
- 【 特許文献 1 0 】 米国公開第 2 0 0 6 / 0 2 0 5 6 1 1 号明細書

30

40

【 発明の概要 】

【 0 0 1 9 】

ここで、本発明の発明者らは、潤滑油組成物のための新規な多機能グラフトポリマーを見出した。この多機能グラフトポリマーは、酸化防止特性に対して悪影響を与えることなく、分散性、並びに粘度、スラッジ、ワニス、及び煤の制御性を与え、更に耐摩耗及び耐摩擦特性を有する。

【 0 0 2 0 】

本発明は、約 1 0 , 0 0 0 ~ 約 5 0 0 , 0 0 0 の重量平均分子量を有するグラフト可能なポリマー、2 ~ 約 5 0 個の炭素原子を有し、窒素及び酸素の少なくとも 1 つを含むグラフト可能なエチレン性不飽和の脂肪族又は芳香族モノマー、アミンと、アシル化剤及びエ

50

ポキシドからなる群から選択されるグラフト可能なカップリング基の縮合生成物である第2のモノマー、及び有機金属化合物を含む多機能ポリマーである。グラフト可能なポリマーは、ポリオレフィン、ポリエステル、及びこれらの組合せからなる群から選択される。

【0021】

エチレン性不飽和の脂肪族又は芳香族モノマーは、分散性、並びに粘度、スラッジ、及びワニスの制御性を与える。グラフト可能なカップリング剤又は基とアミンとの縮合生成物である第2のモノマーは、煤制御特性を与える。有機金属化合物は、耐摩耗及び耐摩擦特性を与える。

【0022】

上記のグラフト可能なカップリング基と縮合反応させるアミンは、第1級及び第2級アミンの群から選択される。好適なカップリング剤は、アシル化剤及びエポキシドからなる群から選択され、少なくとも2つの成分カップリング部位を有し、その少なくとも1つはオレフィン性不飽和の部位であり、グラフト可能なポリマーと反応して、アシル基のようなカップリング基をポリマーの主鎖上に与える。カップリング剤は、通常は、モノカルボン酸、ジカルボン酸、ポリカルボン酸、かかる酸の無水物、かかる酸の低級アルキルエステル、かかる酸のハロゲン化物、及びこれらの組合せからなる群から選択されるアシル化剤、或いはエポキシドである。

【0023】

耐摩耗特性を与えるのに好適な有機金属化合物は、ポリマーと反応することができるものである。有機金属化合物は金属カルボン酸塩及び金属酸化物を含み、より特には、モリブデン、コバルト、チタン、カルシウム、マグネシウム、マンガン、ビスマス、タングステン、及び銅からなる群から選択される金属元素を含む。

【0024】

本発明はまた、溶液中か又は溶融押出によって行って本発明の上記の多機能グラフトポリマーを製造することができる方法でもある。溶液相プロセスは、上記のグラフト可能なポリマー、開始剤、上記のエチレン性不飽和の脂肪族又は芳香族のグラフト可能なモノマー、上記のグラフト可能なカップリング基、上記のアミン、及び上記の有機金属化合物を準備する工程を含む。まず、上記のグラフト可能なポリマーを溶媒中に溶解する。本発明の多機能グラフトポリマーを生成させるためにはその後のグラフトの順番が重要である。煤処理並びにスラッジ及びワニス制御の両方に関して良好な性能を達成するためには、まず開始剤の存在下で上記のカップリング剤をグラフト可能なポリマー上にグラフトして、主鎖上にカップリング基を含むポリマーを形成することが重要である。次に、上記のエチレン性不飽和のグラフト可能なモノマーを導入し、開始剤の存在下でエチレン性不飽和モノマーをグラフト可能なポリマー主鎖にグラフトする。次に、グラフトしたカップリング基と反応させることができる1種類又は複数のアミンを導入して、ポリマー主鎖上のカップリング基と反応させ、そして最後に有機金属化合物を導入してポリマー主鎖と反応させる。

【0025】

溶融プロセスは、上記のグラフト可能なポリマー、上記の開始剤、上記のグラフト可能なエチレン性不飽和の脂肪族又は芳香族モノマー、上記のグラフト可能なカップリング剤、上記のポリマーとカップリング剤との反応によって形成されるカップリング基と反応させることができる上記のアミン、及び上記の有機金属化合物を準備する工程を含む。まず、上記のグラフト可能なポリマーを、固体として、押出機、ブレンダー、又はミキサーに供給し、所望の反応条件下に保持する。上記のグラフト可能なエチレン性不飽和モノマー、グラフト可能なカップリング剤、及び開始剤を、グラフト可能なポリマーと一緒に、別々か、又はその後に導入する。グラフト可能なポリマーをグラフト可能なモノマー及びグラフト可能なカップリング剤と反応させた後、カップリング基と反応することができる上記のアミンを、押出機、ブレンダー、又はミキサーのいずれかに供給し、そこでそれをカップリング基と反応させるか、又は押出機、ブレンダー、又はミキサー内で製造されたグラフトポリマーの溶液に導入して、溶液中でグラフトポリマーと反応させる。同様に、押

10

20

30

40

50

出機内又は溶液中でのアミンとカップリング基との間の反応の後、有機金属化合物を、それぞれ押出機又は溶液中に供給して、ポリマー主鎖と反応させる。

【0026】

本発明はまた、少なくとも約0.05重量%の本発明の多機能多重グラフトポリマー、及び0～約4重量%の他の分散剤を含む潤滑剤基油を含む潤滑油組成物でもある。

【発明を実施するための形態】

【0027】

本発明の一態様は、

(a) グラフト可能な部位を有するポリマー；

(b) 少なくとも2つの成分カップリング部位（その少なくとも1つは、ポリマー上にカップリング基を形成することができるオレフィン性不飽和の部位である）を有し、アシル化剤及びエポキシドからなる群から選択されるグラフト可能なカップリング剤；

(c) 2～約50個の炭素原子を有し、窒素及び酸素の少なくとも1つを含むグラフト可能なエチレン性不飽和の脂肪族又は芳香族モノマー；

(d) 上記のグラフト可能なカップリング剤とグラフト可能なポリマーとの間の反応によって形成されるポリマー主鎖上のカップリング基と反応することができるアミン；及び

(e) ポリマーと反応することができ、モリブデン、コバルト、チタン、カルシウム、マグネシウム、マンガン、ビスマス、タングステン、及び銅からなる群から選択される金属元素を含む有機金属化合物；

のグラフトポリマーを含む多機能多重グラフトポリマーに関する。

【0028】

本発明の多機能多重グラフトモノマーグラフトポリマーにおいて、上記のグラフト可能なポリマーは、ポリオレフィン、ポリエステル、及びこれらの組合せからなる群から選択することができる。

【0029】

本発明の他の態様は、

(a) 潤滑剤基油；

(b) 本明細書による多機能多重グラフトモノマーグラフトポリマー；及び場合によっては

(c) 他の潤滑油添加剤；
を含む潤滑油に関する。

【0030】

本発明の他の態様は、有効量の本発明の多機能分散剤ポリマーを油中に導入することを含む、潤滑油の煤処理性、並びにスラッジ及びワニス制御性、及び耐摩耗特性を向上させる方法に関する。

【0031】

本発明による新規な多機能グラフトポリマーは、グラフト可能なポリオレフィン又はポリエステル（ニートか、好適な溶媒中に溶解しているか、又は熔融状態のニートのいずれか）を、開始剤の存在下でグラフト可能なカップリング剤と反応させることによって製造される。かくして形成されるカップリング基を含むグラフトポリマーを、次に開始剤の存在下で、窒素及び酸素の少なくとも1つを含み、スラッジ及びワニス制御特性を与えることができる1種類以上の上記のグラフト可能なエチレン性不飽和モノマーと反応させる。次に、煤処理性能を与えるのに好適な1種類以上のアミンをポリマー主鎖上のカップリング基と反応させる。最後に、1種類以上の有機金属化合物をグラフトポリマー主鎖と反応させて、本発明の多機能多重グラフトポリマーを与える。

【0032】

上記に記載の本発明の多機能多重グラフトポリマーの製造においては、1種類より多いポリオレフィン又はポリエステル、或いは1種類以上のポリオレフィン及び/又はポリエステルの混合物を用いることができる。同様に、1種類より多い上記のカップリング剤、スラッジ及びワニス処理特性を与えることができるエチレン性不飽和モノマー、開始剤、

アミン、及び有機金属化合物を用いることができる。

【0033】

本発明の他の態様は、

(a) グラフト可能な部位を有する上記のグラフト可能なポリマーを、開始剤の存在下で、アシル化剤及びエポキシドからなる群から選択され、少なくとも2つの成分カップリング部位(その少なくとも1つはオレフィン性不飽和の部位である)を有するカップリング剤と反応させて、カップリング剤とポリマー主鎖のグラフトポリマー反応生成物を形成し；

(b) 工程(a)において形成されるグラフトポリマー反応生成物を、開始剤の存在下で、2～約50個の炭素原子を有し、窒素及び酸素の少なくとも1つを含む上記のエチレン性不飽和の脂肪族又は芳香族モノマーと反応させて、上記のエチレン性不飽和モノマーと、反応のために利用できるカップリング基を有するポリマー主鎖のグラフトポリマー反応生成物を形成し；

(c) 工程(b)において形成されるグラフトポリマー反応生成物を、グラフトしたカップリング基と反応することができるアミンと反応させて多重グラフトポリマーを形成し；

(d) 有機金属化合物を工程(c)の生成物と反応させて、上記の本発明の多機能多重グラフトポリマーを形成する；

工程を含む多機能多重グラフトポリマーの製造方法に関する。

【0034】

反応材料：

分散性を有し、スラッジ、ワニス、粘度、煤、及び摩耗を制御するのに有用な生成物を生成させるための、上記のグラフト可能なポリマー、グラフト可能なカップリング剤、グラフト可能なエチレン性不飽和モノマー、グラフトしたカップリング基と反応させることができるアミン、開始剤、及び有機金属化合物の以下の例は、本発明の多機能多重グラフトポリマーの製造において用いることを意図するものである

グラフト可能なポリマー：

広範囲のポリオレフィン、変性ポリオレフィン、ポリエステル、及び変性ポリエステル(懸垂不飽和を有しても有していなくてもよい)が、本発明において用いるのに好適なグラフト可能なポリマーとして意図される。意図される材料としては、ホモポリマー、コポリマー、ターポリマー、及びより高級のもの、例えばエチレン、プロピレン、イソブレン、ブテン、ブタジエン、イソブチレン、メチルメタクリレート及びメチルアクリレート、スチレン、及びこれらの組合せから生成するポリマー(しかしながらこれらに限定されない)が挙げられる。かかるポリオレフィン及びポリエステルの例としては、1種類以上のモノマーを含むポリマー、例えばポリイソブチレン、ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリアルキルスチレン、ブタジエン及びスチレンの部分水素化ポリオレフィン、及びイソブレンのポリマー、並びにスチレン及びイソブレンのコポリマーが挙げられる。

【0035】

また、本発明の多機能グラフトポリマーを製造するために、複数のポリオレフィンの混合物、複数のポリエステルの混合物、及びポリオレフィンとポリエステルの混合物を用いることも意図される。また、オレフィンとエステルの混合物を用いて混合オレフィン-エステルポリマーを製造することも意図される。また、複数のポリオレフィンの化学的及び物理的混合物、複数のポリエステルの混合物、及びこれらの組合せを用いることも意図される。ここで意図されるポリマーは、約10,000から、好ましくは約150,000から、約500,000まで、好ましくは約200,000までの分子量を有してよい。ポリマーは、約1～約15の多分散度を有する。

【0036】

本発明において用いるように意図される特定の材料としては、数量で30%～80%のエチレン及び70%～20%のプロピレン基を含み、場合によっては0%～9%のジエンモノマーで変性されているエチレン/プロピレンポリオレフィンが挙げられる。ジエンモ

ノマーの例は、1, 4 - ブタジエン、イソプレン、1, 4 - ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、2, 5 - ノルボルナジエン、エチリデン - ノルボルナジエン、米国特許 4, 092, 255 の 2 欄 36 ~ 44 行に示されているジエン、或いはこれらの 1 より多いものの組合せである。本発明において用いるように意図される具体的な材料は、Mitsui Petrochemical Industries, Ltd., 東京, 日本によって販売されているエチレン、プロピレン、及びエチリデン - ノルボルナジエンのターポリマー (C A S - N o . 2 5 0 3 8 - 3 6 - 2) である Mitsui VISNEX ポリマー; Exxon Chemical Americas, Houston, Tex. によって販売されている VISTALON エチレン / プロピレンポリオレフィン; Polimeri Europa, Ferrara, イタリアによって DUTRAL の名称で販売されているエチレン / プロピレンポリマー (C A S - N o . 9 0 1 0 - 7 9 - 1) 及びターポリマー (E P D M) (C a s - N o . 2 5 0 3 8 - 3 6 - 2); が挙げられる。

【0037】

アシル化剤:

本発明においてカップリング剤として用いるのに好適なアシル化剤は、少なくとも 2 つの成分カップリング部位を有し、その少なくとも 1 つはその構造内のオレフィン性不飽和の部位である。通常は、オレフィン性不飽和の位置は $-H C = C H-$ 又は $-H C = C H_2$ に対応する。オレフィン性不飽和の位置がカルボキシ官能基に対して、であるアシル化剤が特に有用である。オレフィン性不飽和モノ、ジ、及びポリカルボン酸、その低級アルキルエステル、そのハロゲン化物、及びその無水物が、本発明において用いるのに好適な代表的なアシル化剤である。好ましくは、本発明において用いるオレフィン性不飽和アシル化剤は、一塩基又は二塩基酸、或いは無水物、低級アルキルエステル、ハロゲン化物のようなその誘導体、或いは 2 種類以上のかかる誘導体の混合物である。この点に関し、「低級アルキル」とは 1 ~ 7 個の炭素原子を有するアルキル基を意味する。

【0038】

好適なアシル化剤としては、モノ不飽和の $C_4 \sim C_{50}$ 、好ましくは $C_4 \sim C_{20}$ 、より好ましくは $C_4 \sim C_{10}$ ジカルボン酸; モノ不飽和の $C_3 \sim C_{50}$ 、好ましくは $C_3 \sim C_{20}$ 、より好ましくは $C_3 \sim C_{10}$ モノカルボン酸; 及びこれらの無水物 (即ち、これらのジカルボン酸又はこれらのモノカルボン酸の無水物)、並びに上記の酸及び / 又は無水物のいずれかの組合せからなる群から選択される少なくとも 1 種類の物質を挙げることができる。

【0039】

好適なアシル化剤としては、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、クロロマレイン酸、アコニット酸、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、及び上記のものの低級アルキル (例えば $C_1 \sim C_4$ 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、及びフマル酸メチルが挙げられる。特に好ましいアシル化剤は、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である。

【0040】

エポキシド試薬:

本発明においてカップリング剤として有用なエポキシ誘導体は、一般にその構造内に少なくとも 1 つのオレフィン性不飽和の部分を含む。エポキシドをポリマー主鎖上にグラフトしたら、これを例えばアミンと反応させてヒドロキシルアミンを形成することができる。また、グラフトしたエポキシドは、アルコール、メルカプタン、及びカルボン酸のような他の試薬と反応させることもできる。好適なエポキシドとしては、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル、及び 1, 2 - エポキシ - 5 - ヘキセン、並びに 3, 4 - エポキシ - 1 - ブテンが挙げられる。

【0041】

グラフト可能なエチレン性不飽和モノマー:

10

20

30

40

50

スラッジ及びワニス制御性を与えるのに有用なエチレン性不飽和モノマーは、非常に広範囲には、2～約50個の炭素原子を有し、窒素及び酸素の少なくとも1つを含むエチレン性不飽和の脂肪族又は芳香族モノマーである。複数のかかるエチレン性不飽和モノマーの組合せも、本発明においてグラフト可能なモノマーとして用いるように意図される。

【0042】

本発明において用いるように意図される具体的なグラフト可能なモノマーとしては以下のもの：N-ビニルイミダゾール（1-ビニルイミダゾールとしても知られる）（VIMA）、1-ビニル-2-ピロリジノン、C-ビニルイミダゾール、N-アリルイミダゾール、1-ビニルピロリジノン、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、N-メチル-N-ビニルアセトアミド、ジアリルホルムアミド、N-メチル-N-アリルホルムアミド、N-エチル-N-アリルホルムアミド、N-シクロヘキシル-N-アリルホルムアミド、4-メチル-5-ビニルチアゾール；N-アリルジイソオクチルフェノチアジン；2-メチル-1-ビニルイミダゾール、3-メチル-1-ビニルピラゾール、N-ビニルプリン、N-ビニルピペラジン、ビニルピペリジン、ビニルモルホリン、マレイミド、アクリルアミド、例えばN,N-ジメチルアクリルアミド及びN,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、並びにこれらの材料又は他の同様の材料の組合せ；が挙げられる。

10

【0043】

本発明において用いるための1種類又は複数のかかるグラフト可能なエチレン性不飽和モノマーは、窒素及び/又は酸素に加えて、イオウ、リン、又はハロゲンのような他の元素を含んでいてよい。用いることが意図されるこの群の好適なグラフト可能なモノマーとしては、4-メチル-5-ビニルチアゾール及びN-アリルジイソオクチルフェノチアジンが挙げられる。好適なエチレン性不飽和モノマーの更に完全な記載は、米国特許5,523,008の5欄3～43行において見ることができる。

20

【0044】

カップリング基と反応させるためのアミン：

煤処理性能を与えるのに好適なアミンは、グラフト可能なポリマーと適当なグラフト可能なカップリング剤との間の反応によって形成されるカップリング基と縮合反応させることができる第1級又は第2級アミンである。1種類以上のアミンを用いることができる。アシル化することができるアミンは、米国特許4,320,019（その開示事項はその全部を参照として本明細書中に包含される）の4欄60行～6欄14行；米国特許5,424,367（その開示事項はその全部を参照として本明細書中に包含される）の10欄61行～13欄18行；及び米国特許5,427,702（その開示事項はその全部を参照として本明細書中に包含される）の13欄5行～17欄32行；に開示されている。種々のアミンのタイプの中で本発明の実施において有用なものは、アルキルアミン、アルキレンアミン、ヘテロ原子又は複素環を含む分子のアミン、アルキレンポリアミン、芳香族アミン、及びポリオキシアルキレンポリアミンである。

30

【0045】

アルキルアミン、アルキレンアミン、アルキレンポリアミン、及び複素環を含む分子のアミンの幾つかの例としては、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、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、他のポリメチレンアミン、これらのアミンの環式及びより高級の類縁体、例えばピペラジン、アミノ-アルキル置換ピペラジン、例えば（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、及び2-メチル-1-（2-アミノブチル）ピペラジン等が挙げられる。好適なポリアミン材料としては、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ミン、テトラエチレンペンタミン、トリメチレンジアミン、ペンタエチレンヘキサミン、ジ（トリメチレン）トリアミン、及びN-オクチル-N'-メチルエチレンジアミンが挙げられる。2種類以上の上記に記載のアルキレンアミンを縮合することによって得られる他のより高級の類縁体、並びに3-モルホリノプロピルア

40

50

ミンのような複素環化合物を用いることもできる。

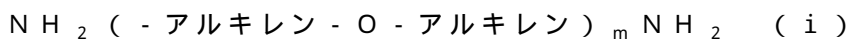
【 0 0 4 6 】

本発明の実施において有用な他のアミンのタイプとしては、アリールアミン、アルキルアリールアミン、及び N - アリールフェニレンジアミンのようなアミノ芳香族化合物が挙げられる。具体的な芳香族アミンとしては、例えば、アニリン、4 - モルホリンアニリン、ベンジルアミン、フェニルエチルアミン、3 - フェニル - 1 - プロピルアミン、及び 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 (4 - アミノジフェニルアミンとも呼ばれる)、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が挙げられる。また、上記の複数のアミンの組合せを用いて 1 つ以上のカップリング基と反応させることもできる。

10

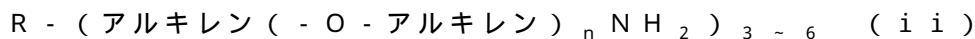
【 0 0 4 7 】

好適なポリオキシアルキレンポリアミンの例は、式：



(式中、m は約 3 ~ 7 0、好ましくは 1 0 ~ 3 5 の値を有する)

及び、



(式中、n は 1 ~ 4 0 の値を有し、但し全ての n の合計は約 3 ~ 約 7 0、好ましくは約 6 ~ 約 3 5 であり、R は 1 0 個以下の炭素原子の多価飽和炭化水素基である)

20

を有するものである。式 (i) 又は (i i) のいずれかにおけるアルキレン基は、約 2 ~ 7 個、好ましくは約 2 ~ 4 個の炭素原子を含む直鎖又は分岐鎖であってよい。

【 0 0 4 8 】

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のようなポリオキシアルキレンポリアミンは、約 2 0 0 ~ 約 4 0 0 0、好ましくは約 4 0 0 ~ 約 2 0 0 0 の範囲の平均分子量を有する。好適なポリオキシアルキレンポリアミンとしては、約 2 0 0 ~ 2 0 0 0 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挙げられる。

【 0 0 4 9 】

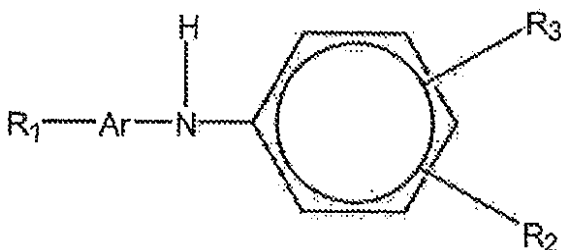
本発明の実施において有用な他のアミンのタイプとしては、

30

式：

【 0 0 5 0 】

【 化 1 】



40

【 0 0 5 1 】

(式中、Ar は芳香族であり、R₁ は、水素、或いは - NH - アリール、- NH - アリールアルキル、- NH - アルキルアリール、又は 4 ~ 2 4 個の炭素原子を有する分岐又は直鎖基であり、かかる基はアルキル、アルケニル、アルコキシル、アリールアルキル、アルキルアリール、ヒドロキシアルキル、又はアミノアルキル基であってよく、R₂ は、- NH₂、- (NH (CH₂)_n -)_m - NH₂、CH₂ - (CH₂)_n - NH₂、又は - アリール - NH₂ (ここで、n 及び m はそれぞれ 1 ~ 1 0 の値を有する) であり、R₃ は、水素、或いは 4 ~ 2 4 個の炭素原子を有してよいアルキル、アルケニル、アルコキシル、アリールアルキル、又はアルキルアリール基である)

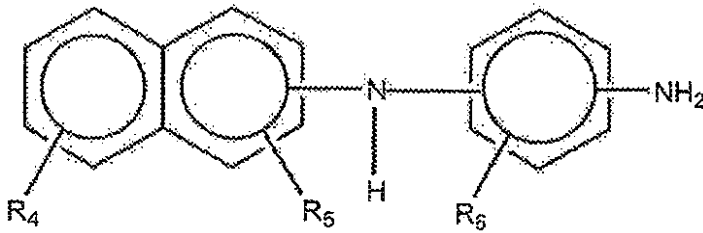
よって表される N - アリールフェニレンジアミンのようなアミノ芳香族化合物が挙げられ

50

る。N - アリールフェニレンジアミン化合物はまた、式：

【 0 0 5 2 】

【 化 2 】



10

【 0 0 5 3 】

(式中、 R_4 、 R_5 、及び R_6 は、水素、或いは1～10個の炭素原子を含む線状又は分岐の炭化水素基であり、この基はアルキル、アルケニル、アルコキシル、アルキルアリール、アリールアルキル、ヒドロキシアルキル、又はアミノアルキル基であってよく、 R_4 、 R_5 、及び R_6 は同一であっても異なってもよい)によって表すこともできる。

【 0 0 5 4 】

特に好適な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(本発明においては4 - アミノジフェニルアミンとも呼ぶ)、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。最も好ましくは、アミンは4 - アミノジフェニルアミン(N - フェニル - 1, 4 - フェニレンジアミンとも呼ばれる)である。

20

【 0 0 5 5 】

他の有用なアミンとしては、アミノ - イミダゾリン、例えば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、及び1, 3 - ビス(2 - アミノエチル)イミダゾリン、並びにアミノチアゾール類、例えばアミノチアゾール、アミノベンゾチアゾール、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が挙げられる。

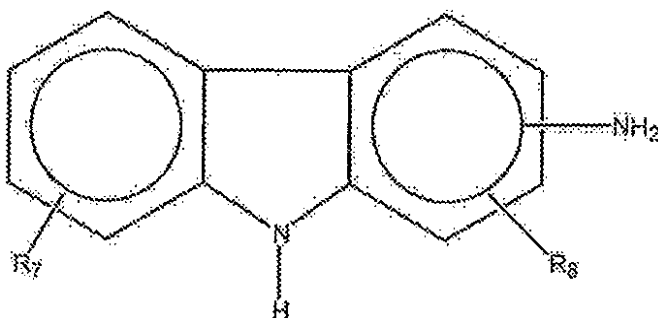
30

【 0 0 5 6 】

また、アミノカルバゾール、アミノインドール、アミノインダゾリノン、アミノメルカプトトリアゾール、及びアミノペリミジンも有用である。これらに関する構造を下記に示す。アミノカルバゾールは、式：

【 0 0 5 7 】

【 化 3 】



40

【 0 0 5 8 】

(式中、 R_7 及び R_8 は、水素、或いは1～14個の炭素原子を有するアルキル、アルケニル、又はアルコキシル基を表し、 R_7 及び R_8 は同一であっても異なってもよい)によって表される。

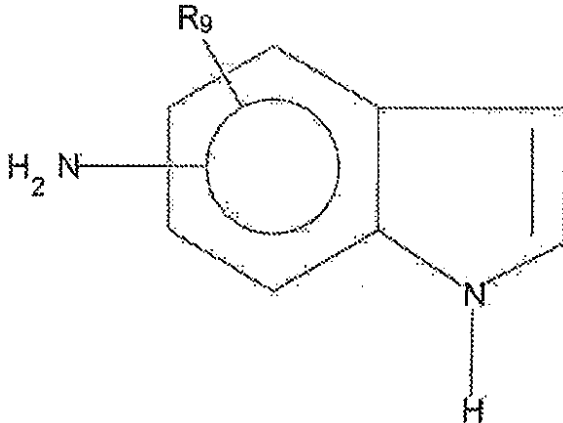
【 0 0 5 9 】

50

アミノインドールは、式：

【 0 0 6 0 】

【 化 4 】



10

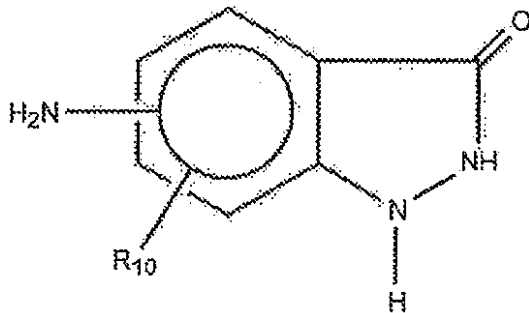
【 0 0 6 1 】

(式中、 R_9 は、水素、或いは 1 ~ 1 4 個の炭素原子を有するアルキル基を表す)
によって表される。

アミノインダゾリノンは、式：

【 0 0 6 2 】

【 化 5 】



30

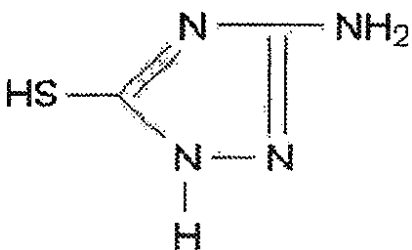
【 0 0 6 3 】

(式中、 R_{10} は、水素、或いは 1 ~ 1 4 個の炭素原子を有するアルキル基である)
によって表される。

アミノメルカプトトリアゾールは、式：

【 0 0 6 4 】

【 化 6 】



40

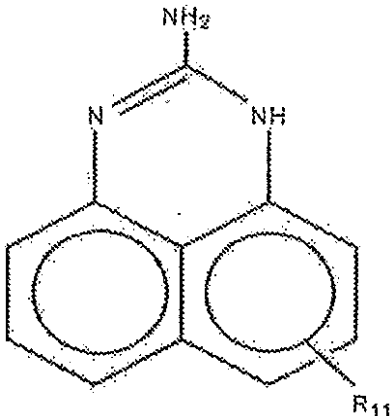
【 0 0 6 5 】

によって表される。

アミノペリミジンは、式：

【 0 0 6 6 】

【化 7】



【 0 0 6 7 】

(式中、 R_{11} は、水素、或いは 1 ~ 14 個の炭素原子を有するアルキル又はアルコキシル基を表す)

によって表されるものである。

【 0 0 6 8 】

他の有用なアミンとしては、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、(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、及び 2 - メチル - 1 - (2 - アミノブチル)ピペラジン、並びにアミノチアゾール、アミノベンゾチアゾール、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からなる群から選択されるアミノチアゾール類が挙げられる。

【 0 0 6 9 】

また、上記の複数のアミンの組合せを用いて 1 以上のカップリング剤の基と反応させることができることも意図される。

アミン化合物の選択は、部分的にカップリング基の性質によって定まる。1 つの好ましいアシル化剤である無水マレイン酸の場合には、無水物官能基と有利に反応するアミンが好ましい。形成されるイミド生成物の安定性のために第 1 級アミンが好ましい。構造的に RNH_2 (ここで、R 基は最終生成物のために所望の性能向上官能基を含んでいてよい) として示される第 1 級アミンを用いることができる。かかる特性としては、とりわけ、摩耗保護、摩擦減少、及び酸化に対する保護を挙げることができる。炭素、水素、及び窒素に加えてハロゲン、又はイオウ、又は酸素、又はリンなど(しかしながらこれらに限定されない)の元素を単独か又は組み合わせて導入することも意図される。

【 0 0 7 0 】

フリーラジカル開始剤：

広範には、上記のグラフト可能なポリマーと、(a) 上記のグラフト可能なカップリング剤及び (b) 上記のグラフト可能なエチレン性不飽和モノマーとの間の反応の条件下で作用させることができる任意のフリーラジカル開始剤が、本発明において用いるのに好適である。代表的な開始剤は、米国特許 4, 146, 489 (その開示事項はその全部を参照として本明細書中に包含される) の 4 欄 45 ~ 53 行に開示されている。意図される具体的な「ペルオキシ」開始剤としては、アルキル、ジアルキル、及びアリールペルオキシド、例えばジ - t - ブチルペルオキシド(ここでは「DTBP」と略称する)、ジクミルペルオキシド、t - ブチルクミルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ(t - ブチルペルオキシ)ヘキサン、及び 2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ(t - ブチルペルオキシ)ヘキシン - 3 が挙げられる。また、ペルオキシエステル及びペルオキシケタール開始剤、例えば t - ブチルペルオキシベンゾエート、t - アミルペルオキシベンゾエート、t - ブチルペルオキシアセテート、t - ブチルペルオキシベンゾエート、ジ - t - ブチルジペルオキシフタレート、及び t - ブチルペルオキシイソブチレー

10

20

30

40

50

トも意図される。また、ヒドロペルオキシド、例えばクメンヒドロペルオキシド、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、及び過酸化水素も意図される。また、アゾ開始剤、例えば2-*t*-ブチルアゾ-2-シアノプロパン、2-*t*-ブチルアゾ-1-シアノシクロヘキサン、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルペンタンニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパンニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)、及びアゾイソブチロニトリル(AIBN)も意図される。また、ジアシルペルオキシド、ケトンペルオキシド、及びペルオキシジカーボネートなど(しかしながらこれらに限定されない)の他の同様の材料も意図される。また、異なるタイプの複数の開始剤の組合せなどの1より多い開始剤の組合せを用いることができることも意図される。

【0071】

それぞれの開始剤は、その温度以上で反応を速やかに開始させ、その温度以下では反応がゆっくりと進行するか又は全く進行しない特有の最低反応開始温度を有する。したがって、その温度においてグラフト反応を行う最低温度は、開始剤の選択によって決定される。

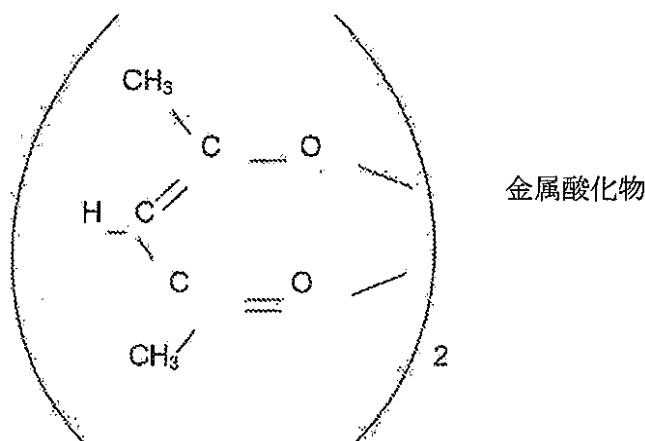
【0072】

耐摩耗モノマー：

一般に、ポリマー主鎖と反応することができる金属カルボン酸塩、例えば金属アセチルアセトナート、及び金属酸化物など(しかしながらこれらに限定されない)の任意の有機金属化合物が、本発明において用いるように意図される。例えば、下記の構造Aの酸リガンドと反応した金属酸化物を含む有機金属化合物を、グラフトポリマーの主鎖と反応させることができる。

【0073】

【化8】



構造A

【0074】

好適な有機金属化合物は、モリブデン、コバルト、チタン、カルシウム、マグネシウム、マンガン、ビスマス、タングステン、及び銅からなる群から選択される金属元素を含む。本発明の一形態においては、有機金属化合物は、線状又は分岐であってよい1以上のC₆~C₄₀カルボキシレート基を含んでいてよい。好ましい態様においては、有機金属化合物は、6~40個の炭素原子を有する1以上の線状又は分岐カルボキシレート基を含むモリブデンカルボキシレートであってよい。

【0075】

好ましくは、有機金属化合物モリブデン化合物である。また、本発明において用いるのに好適な有機金属化合物としては、モリブデンボロネオデカノエート(時にはモリブデンボレートネオデカノエートとも呼ばれる)、モリブデン2-エチルヘキサノエート4-ノニルオキシベンゾエート、モリブデンイソステアレート(4-ノニルオキシベンゾエート

)、モリブデンドデシルベンゼンスルホネート、モリブデンC₁₈分岐-線状カルボキシレート、モリブデンC₃₆線状カルボキシレート、モリブデンC₃₆+ - C₁₈分岐線状カルボキシレート、モリブデンC₃₆分岐-線状カルボキシレート、モリブデンC₃₆/C₃₆+線状カルボキシレート、モリブデンC₃₆+分岐アルキルカルボキシレート/t-ブチルベンゾエート、モリブデンC₁₈分岐アルキルカルボキシレート/t-ブチルベンゾエート、モリブデンオレエート、モリブデンC₁₈線状アルキルカルボキシレート/t-ブチルベンゾエート、ビスマスオクトエート、ビスマスネオデカノエート、Shepherd Chemical Companyから得ることができるタングステン/2-エチルヘキサノエートのナトリウム塩も挙げられる。

【0076】

10

1つの好ましい態様においては、モリブデンアセチルアセトナートを用いる。更に他の好ましい態様においては、モリブデンオクトエートを用いる。

溶媒：

溶媒を用いる場合には、適当な極性又は非極性の液体又はプロセス流体を用いることができる。かかる溶媒は材料の取扱いを容易にし、反応物質の均一な分布を促進する。特に好適な溶媒としては、反応が完了した後に最終グラフトポリマー生成物から容易に除去することができる揮発性溶媒が挙げられる。用いることができる溶媒は、反応混合物の成分を分散又は溶解することができ、反応中に認められる程度に沈殿しないか又は材料の程度までの副反応を引き起こさないものである。

【0077】

20

このタイプの溶媒の幾つかの例としては、直鎖又は分岐の脂肪族又は脂環式炭化水素、例えばn-ペンタン、n-ヘプタン、i-ヘプタン、n-オクタン、i-オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサン、ジヒドロナフタレン、デカヒドロナフタレンなどが挙げられる。極性溶媒の具体例としては、脂肪族ケトン（例えばアセトン）、芳香族ケトン、エーテル、エステル、アミド、ニトリル、スルホキシド、例えばジメチルスルホキシド、水等が挙げられる。クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、ジクロロトルエンなどのような非反応性ハロゲン化芳香族炭化水素もまた溶媒として有用である。複数の溶媒の組合せ、例えば極性及び非極性の液体又はプロセス流体の組合せもまた、本発明において用いるように意図される。

【0078】

30

また、有用な溶媒としては、最終潤滑油生成物中に導入するのに好適なベースストック又はプロセス流体も挙げられる。反応中に大きく沈殿したり又は副反応を許容できない程度まで引き起こすことなく反応混合物の残りの成分を分散又は溶解することができる任意のベースストック又はプロセス流体を用いることができる。水素化異性化及び水素化分解ベースストック、低又は中レベルの芳香族成分を含むベースストック、及び流体ポリ-オレフィン本発明において用いるように意図される。芳香族物質は開始剤の存在下において互いとか又は他の反応成分と反応性である可能性があるので、芳香族成分は望ましくは低レベルに保持される。しかしながら、芳香族成分を有するベースストック又はプロセス流体の使用は、最適ではないが本発明の範囲内であると意図される。これらとしては、50%未満の芳香族物質、好ましくは25%未満の芳香族物質、より好ましくは10%未満の芳香族物質を含むベースストック又はプロセス流体が挙げられる。

40

【0079】

この種類の好適なベースストックとしては、ExxonMobilから販売されているグループI、100 SUS、130 SUS、又は150 SUSの低流動溶媒中性基油、及びグループII-EHCベースストック；PetroCanadaから販売されているHT60 (P60N)、HT70 (P70N)、HT100 (P100N)、及びHT160 (P160N)；並びにChevron USA Products Co.から販売されている100N及び240NのようなRLOPストック；が挙げられる。一般に、グループI、グループII、グループIII、グループIV、及びグループVベースストックのカテゴリーが使用するのに特に好適である。また、ポリ-オレフィン (PAO) のような芳香族フリーのストックも溶媒として用いることができる。

50

【0080】

溶液反応のための反応条件：

分散性、及び良好な煤処理性、並びに粘度、スラッジ、及びワニス制御性、並びに良好な耐摩耗特性を示す本発明の多機能多重グラフトポリマーを製造するために、これらの性能特性を与えるそれぞれのモノマー種を同じポリマー主鎖上にグラフトする。良好な分散性、及び良好な煤処理性、並びに粘度、スラッジ、及びワニス制御性、並びに良好な耐摩耗特性を示す生成物を生成させるために、アシル化剤及びエポキシド、好ましくは無水マレイン酸のようなアシル化剤からなる群から選択される上記のカップリング剤を、開始剤の存在下でポリマー主鎖上にグラフトして、アシル化ポリマー、例えば無水コハク酸（S A）カップリング基を含む生成物を形成する。

10

【0081】

次に、スラッジ及びワニス処理性に関係する上記のエチレン性不飽和モノマー又はモノマーの群、例えばN-ビニルイミダゾール（V I M A）を導入して、ここでも開始剤の存在下でポリマー主鎖上にグラフトする。最後に、カップリング基、例えば上記の無水コハク酸基と縮合反応させることができる1種類又は複数の上記のアミン反応物質を導入してカップリング基と反応させ、それによって1種類又は複数のアミン反応物質に応じて、例えばアミド、イミド、又はアミド酸を形成する。最後に、有機金属化合物をポリマー主鎖上にグラフトする。

【0082】

したがって、反応物質は、上記のグラフト可能なポリマー、上記のグラフト可能なカップリング剤、ポリマー主鎖上のカップリング基と反応させることができるアミン、グラフト可能なエチレン性不飽和モノマーの群、有機金属化合物、及びカップリング剤及びエチレン性不飽和モノマーとポリマーとの反応を促進するフリーラジカル開始剤を含む。1より多いタイプのそれぞれのかかる反応物質を用いることができるので、反応物質には、ポリオレフィン及び/又はポリエステルから選択される1種類以上の上記のグラフト可能なポリマー、1種類以上の上記のグラフト可能なカップリング剤、カップリング基と反応させることができる1種類以上の上記のグラフト可能なエチレン性不飽和モノマー、1種類以上の有機金属化合物、及び1種類以上のフリーラジカル開始剤を含ませることができる。

20

【0083】

本発明の多機能グラフトポリマーは、ニートか又は溶液中のいずれかで、或いは溶融反応器中で熱的に製造することができる。一般に、溶液中での本発明の多機能多重グラフトポリマーの製造は以下のようにして行う。グラフトするポリマーを流体形態で準備する。例えば、ポリマーは、ニートか、或いは潤滑組成物において用いるのに好適な炭化水素基油、或いは任意の他の好適な溶媒又はプロセス流体のような溶媒中に溶解して用いることができる。次に、ニートのポリマー又はポリマーの溶液を適当な反応温度に加熱する。

30

【0084】

次に、グラフト可能なカップリング剤を導入して、ペルオキシド分子のような開始剤を用いてポリマー上にグラフトし、それによってカップリング基を含むグラフトポリマーを形成する。例えば、カップリング剤が無水マレイン酸である場合には、無水コハク酸カップリング基を有するポリマーが形成される。この反応の後、上記のグラフト可能なエチレン性不飽和モノマーを導入し、適当な開始剤を用いてポリマー主鎖上にグラフトする。本発明の多機能多重グラフトモノマーポリマーの製造における次の工程は、ポリマー上のカップリング基と縮合反応させることができる上記のアミンの反応、例えば無水コハク酸カップリング基を有するポリマーを第1級又は第2級アミンのいずれかと反応させることである。最後に、有機金属化合物を導入してグラフトポリマーと反応させる。一般に、グラフトポリマーの製造のために必要な反応温度を、プロセスの全工程にわたって一定に維持する。

40

【0085】

より詳しくは、ポリマー溶液を樹脂ケトルのような好適な反応器中に配置し、溶液を不

50

活性ブランケット下で所望の反応温度に加熱して、反応を不活性ブランケット下で行う。最低でも、反応温度は反応にあてられる時間中に選択された開始剤の実質的に全部が消費されるのに十分なものでなければならない。例えば、開始剤としてジ - t - ブチルペルオキシド (DTBP) を用いる場合には、反応温度は、165 より高く、好ましくは170 より高く、より好ましくは175 より高くなければならない。異なる開始剤は、所定の反応温度に関して異なる速度で作用する。したがって、特定の開始剤を選択すると、反応温度又は時間を調節することが必要な可能性がある。ある温度を採用したら、温度は一般に多機能多重グラフトポリマーの製造において必要なプロセスの全工程にわたって一定に維持することに留意すべきである。

【0086】

10

カップリング剤のグラフト：

カップリング剤をポリマー溶液に加えて溶解する。カップリング剤とポリマーとの意図される割合は、有効割合がポリマー主鎖上に直接グラフトされるように選択する。カップリング剤とポリマーとのモル比は、ポリマー主鎖1モルあたり約0.5から、好ましくは約1.0から、より好ましくは約1.5モルから、約1.2まで、好ましくは約1.1まで、より好ましくは約1.0モルまでのカップリング剤の範囲である。

【0087】

カップリング剤とエチレン性不飽和モノマーとのモル比は、約1:20~約20:1、好ましくは約1:12~約12:1、より好ましくは約1:10~約10:1である。通常は、このモル比は約8:1である。

20

【0088】

グラフト可能なカップリング剤は、全てを一回か、別々に何回かに分けて充填するか、又は長時間にわたって一定の速度で反応器中に導入することができる。反応混合物へのグラフト可能なカップリング剤の所望の最小添加速度は、1分あたりにグラフト可能なカップリング剤の必要充填量の

少なくとも約0.01%；

或いは少なくとも約0.05%；

或いは少なくとも約0.1%；

或いは少なくとも約0.5%；

或いは少なくとも約1%；

30

或いは少なくとも約2%；

或いは少なくとも約3%；

或いは少なくとも約4%；

或いは少なくとも約5%；

或いは少なくとも約10%；

或いは少なくとも約20%；

或いは少なくとも約50%；

或いは少なくとも約100%；

から選択される。任意の上記の値は、添加の平均速度又は添加の最小速度を表すことができる。時間をかけて加える場合には、グラフト可能なカップリング剤は、別々の充填か、実質的に一定の速度か、或いは時間と共に変化する速度で加えることができる。

40

【0089】

所望の最大添加速度は、1分あたりにグラフト可能なカップリング剤の必要充填量の

最大で約0.5%；

或いは最大で約1%；

或いは最大で約2%；

或いは最大で約5%；

或いは最大で約10%；

或いは最大で約20%；

或いは最大で約50%；

50

或いは最大で約 100% ;
から選択される。任意の上記の値は、添加の平均速度又は添加の最大速度を表すことができる。

【0090】

グラフト可能なカップリング剤は、ニートの液体としてか、固体又は溶融形態か、或いは溶媒でカットバックして加えることができる。それはニートで導入することができるが、通常は溶媒でカットバックしてそれが反応器に導入される際にモノマーが局所的に濃縮されることを回避する。モノマーは、好適な溶媒又は分散媒体によって、その重量又は体積の約 50 倍以下、好ましくは約 20 倍以下、より好ましくは約 10 倍以下、最も好ましくは 3 倍以下に希釈することができる。

10

【0091】

開始剤：

ポリマー及びカップリング剤を含む溶液に開始剤を加える。開始剤は、グラフト可能なカップリング剤の前か、それと共にか、或いはその後に加えることができる。開始剤を加える際には、それは全てを一回か、別々に何回かに分けて充填するか、又は長時間にわたって一定の速度で加えることができる。例えば、開始剤は、いずれの時点においても、存在する未反応の開始剤の量が全充填物より遙かに少なく、或いは好ましくは全充填物の少割合のみであるように加えることができる。

【0092】

一態様においては、開始剤は実質的に殆ど又は全てのグラフト可能なカップリング剤を加えた後に加えて、実質的に反応全体中に過剰のグラフト可能なカップリング剤及びポリマーの両方が存在するようにすることができる。他の態様においては、開始剤は、グラフト可能なカップリング剤と共にか又はそれと同時に、実質的に同等の速度（1 分あたりに加える全充填物の割合として測定）か又は多少速いか若しくは遅い速度で加えて、未反応の開始剤及び未反応のカップリング剤に対して過剰のポリマーが存在するようにすることができる。この態様に関しては、未反応の開始剤と未反応のカップリング剤との比は、反応の大部分の間、実質的に一定に維持する。

20

【0093】

開始剤とグラフト可能なカップリング剤との意図される割合、及び反応条件は、二量体、オリゴマー、或いは単独重合グラフト成分又は完全に独立したオリゴマー種を形成するのではなく、グラフト可能なカップリング剤の大部分、理想的には全部がポリマー上に直接グラフトされるように選択する。意図される開始剤とグラフト可能なカップリング剤との最小モル割合は、約 0.02 : 1 ~ 約 2 : 1、或いは約 0.05 : 1 ~ 約 2 : 1 である。開始剤の具体的な最大割合は意図されていないが、過度に多い開始剤は、ポリマーを分解し、最終配合物において問題を引き起こし、コストを増大させる可能性があり、したがって回避すべきである。

30

【0094】

反応混合物への開始剤の所望の最小添加速度は、

1 分あたりに開始剤の必要充填量の

少なくとも約 0.005% ;

40

或いは少なくとも約 0.01% ;

或いは少なくとも約 0.1% ;

或いは少なくとも約 0.5% ;

或いは少なくとも約 1% ;

或いは少なくとも約 2% ;

或いは少なくとも約 3% ;

或いは少なくとも約 4% ;

或いは少なくとも約 5% ;

或いは少なくとも約 20% ;

或いは少なくとも約 50% ;

50

或いは少なくとも約 100 % ;
から選択される。任意の上記の値は、添加の平均速度又は添加の最小速度を表すことができる。開始剤を時間をかけて加える場合には、開始剤は、別々の充填か、実質的に一定の速度か、或いは時間と共に変化する速度で加えることができる。

【0095】

反応混合物への開始剤の所望の最大添加速度は、1分あたりに開始剤の必要充填量の最大で約 0.1 % ;

或いは最大で約 0.5 % ;

或いは最大で約 1 % ;

或いは最大で約 2 % ;

或いは最大で約 3 % ;

或いは最大で約 4 % ;

或いは最大で約 5 % ;

或いは最大で約 10 % ;

或いは最大で約 20 % ;

或いは最大で約 50 % ;

或いは最大で約 100 % ;

から選択される。任意の上記の値は、添加の平均速度又は添加の最大速度を表すことができる。

【0096】

開始剤はニートで加えることができるが、通常は溶媒でカットバックして、反応器に導入する際に開始剤が非常に局所的に濃縮されるのを回避する。開始剤は、好適な溶媒又は分散媒体によって、その重量又は体積の約 50 倍以下、好ましくは約 10 倍以下、より好ましくは約 3 倍以下に希釈することができる。

【0097】

エチレン性不飽和モノマーのグラフト :

上述したように、温度を、一般にはグラフトポリマーの製造中は一定に維持する。したがって、ある温度において、スラッジ及びワニス処理性に関係する 1 種類以上の上記のエチレン性不飽和の脂肪族又は芳香族モノマー、例えば V I M A を、開始剤と一緒に導入する。窒素及び酸素の少なくとも 1 つを含む上記のエチレン性不飽和モノマーと上記のグラフト可能なポリマーとの意図される割合を、有効割合のモノマーが、二量体、オリゴマー、又はホモポリマーのグラフト部分、或いは完全に独立したホモポリマーを形成するのではなく、ポリマー主鎖上に直接グラフトされるように選択する。同時に、ポリマー主鎖上へのエチレン性不飽和モノマーの高い装填が意図される。グラフト可能なポリマーに対するエチレン性不飽和モノマーのモル比は、約 0.5 から、好ましくは約 1.0 から、より好ましくは約 1.5 から、約 12 まで、好ましくは約 11 まで、より好ましくは約 10 までである。

【0098】

グラフト可能な上記のエチレン性不飽和モノマーを、別々に何回かに分けて充填されるか、実質的に一定の速度か、時間と共に変化する速度か、或いは全部を一度に反応器中に導入することができる。反応混合物へのグラフト可能な上記のエチレン性不飽和モノマーの所望の最小添加速度は、1分あたりにかかるグラフト可能なモノマーの必要充填量の

少なくとも約 0.01 % ;

或いは少なくとも約 0.05 % ;

或いは少なくとも約 0.1 % ;

或いは少なくとも約 0.5 % ;

或いは少なくとも約 1 % ;

或いは少なくとも約 2 % ;

或いは少なくとも約 3 % ;

或いは少なくとも約 4 % ;

或いは少なくとも約 5 % ;
或いは少なくとも約 10 % ;
或いは少なくとも約 20 % ;

から選択される。時間をかけて加える場合には、モノマーを、実質的に一定の速度か、又は時間と共に変化する速度で加えることができる。任意の上記の値は、添加の平均速度、又は時間と共に変化する速度の最小値を表すことができる。

【0099】

所望の最大添加速度は、1分あたりにグラフト可能なモノマーの必要充填量の最大で約 0.5 % ;
或いは最大で約 1 % ;
或いは最大で約 2 % ;
或いは最大で約 5 % ;
或いは最大で約 10 % ;
或いは最大で約 20 % ;
或いは最大で約 50 % ;
或いは最大で約 100 % ;

から選択される。任意の上記の値は、添加の平均速度、又は時間と共に変化する速度の最大値を表すことができる。

【0100】

グラフト可能なモノマーは、ニートの液体としてか、固体又は溶融形態か、或いは溶媒でカットバックして加えることができる。ニートで導入することができるが、通常は溶媒でカットバックして、反応器に導入する際にモノマーが局所的に濃縮されるのを回避する。モノマーは、好適な溶媒又は分散媒体によって、その重量又は体積の約 50 倍以下、好ましくは約 10 倍以下、より好ましくは約 3 倍以下に希釈することができる。

【0101】

開始剤は、グラフト可能なモノマーの前か、それと共にか、又はその後に加えることができる。それは、全部を一度か、別々に何回かに分けて充填するか、或いは長時間にわたって一定の速度で反応器中に加えることができる。例えば、開始剤は、いずれの時点においても、存在する未反応の開始剤の量が全充填物より遙かに少なく、或いは好ましくは全充填物の少割合のみであるように加えることができる。一態様においては、開始剤は実質的に殆ど又は全てのモノマーを加えた後に加えて、実質的に反応全体中に過剰のモノマー及びポリマーの両方が存在するようにすることができる。他の態様においては、開始剤は、モノマーと共に、実質的に同等の速度（1分あたりに加える全充填物の割合として測定）か又は多少速いか若しくは遅い速度で加えて、未反応の開始剤及び未反応のモノマーに対して過剰のポリマーが存在するようにすることができる。

【0102】

開始剤とモノマーとの意図される割合、及び反応条件は、モノマーの大部分、理想的には全部が、二量体、オリゴマー、又はホモポリマーのグラフト部分、或いは完全に独立したポリマーを形成するのではなく、ポリマー上に直接グラフトされるように選択する。意図される開始剤と上記のエチレン性不飽和の脂肪族又は芳香族モノマーとの最小モル割合は、約 0.02 : 1 から、好ましくは約 0.05 : 1 から、約 2 : 1 までである。開始剤の具体的な最大割合は意図されていないが、過度に多い開始剤は、ポリマーを分解し、或いは最終配合物において問題を引き起こし、コストを増大させる可能性があり、したがって回避すべきである。

【0103】

上記したように、開始剤を、別々に幾つか（又は多数）に分けて充填するか、或いは長時間にわたって一定の速度で反応器中に導入することができる。反応混合物への開始剤の所望の最小添加速度は、1分あたりに開始剤の必要充填量の

少なくとも約 0.005 % ;
或いは少なくとも約 0.01 % ;

或いは少なくとも約 0.1 % ;
或いは少なくとも約 0.5 % ;
或いは少なくとも約 1 % ;
或いは少なくとも約 2 % ;
或いは少なくとも約 3 % ;
或いは少なくとも約 4 % ;
或いは少なくとも約 5 % ;
或いは少なくとも約 20 % ;

から選択される。開始剤は、実質的に一定の速度か、或いは時間と共に変化する速度で加えることができる。任意の上記の値は、添加の平均速度、又は時間と共に変化する速度の最小値を表すことができる。

10

【0104】

反応混合物への開始剤の所望の最大添加速度は、1分あたりに開始剤の必要充填量の最大で約 0.1 % ;
或いは最大で約 0.5 % ;
或いは最大で約 1 % ;
或いは最大で約 2 % ;
或いは最大で約 3 % ;
或いは最大で約 4 % ;
或いは最大で約 5 % ;
或いは最大で約 10 % ;
或いは最大で約 20 % ;
或いは最大で約 40 % ;

20

から選択される。任意の上記の値は、添加の平均速度、又は時間と共に変化する速度の最大値を表すことができる。

【0105】

開始剤はニートで加えることができるが、通常は溶媒でカットバックして、反応器に導入する際に開始剤が局所的に濃縮されるのを回避する。開始剤は、好適な溶媒又は分散媒体によって、その重量又は体積の約 50 倍以下、好ましくは約 20 倍以下、より好ましくは約 10 倍以下、最も好ましくは約 3 倍以下に希釈することができる。反応は、特定の反応物質によって要求される程度まで進行させることができる。

30

【0106】

アミンとグラフトしたカップリング基との反応生成物の形成：

本発明の多機能多重グラフトポリマーの製造における次の工程は、アシル化ポリマー上のカップリング基、通常はアシル基、例えばポリマー上の無水コハク酸置換基を、1種類又は複数のアミン反応物質との縮合反応によって炭化基に転化させることである。溶液は、グラフト反応を行うのに適当な温度のような昇温温度に保持することができ、或いは温度を縮合反応が起こらない温度に低下させることができる。反応温度を低下させる場合には、アミン反応物質は全部を一度で反応器中に導入してポリマー溶液中にブレンドすることができ、次に反応器温度を上昇させて、アシル化ポリマーとアミン反応物質との間の反応を行う。或いは、反応器を昇温温度に維持することができ、次にアミン反応物質を比較的ゆっくりと反応器に供給して、アシル化ポリマーとアミン反応物質との間の反応を進行させる。反応物質は、アミンとの反応が完了して、それによってアミン-カップリング基の反応生成物が形成されるまでその温度に維持する。このグラフトポリマーの製造段階中においては、不活性ブランケットを維持することができる。

40

【0107】

アミン反応物質を、別々に何回かに分けて充填するか、長時間にわたって一定の速度か、時間と共に変化する速度か、或いは全部を一度に反応器中に導入することができる。即ち、アミン反応物質の添加速度は、1分あたりにアミン反応物質の必要充填量の

少なくとも約 0.2 % ;

50

或いは少なくとも約 0.5 % ;
或いは少なくとも約 1 % ;
或いは少なくとも約 2 % ;
或いは少なくとも約 3 % ;
或いは少なくとも約 4 % ;
或いは少なくとも約 5 % ;
或いは少なくとも約 20 % ;
或いは少なくとも約 50 % ;
或いは少なくとも約 100 % ;

である。任意の上記の値は、添加の平均速度、又は時間と共に変化する速度の最小値を表すことができる。

10

【0108】

反応が実質的に完了した後に、熱を除去し、反応生成物を混合しながら反応器内で冷却するか、或いは冷却前に取り出すことができる。

最終的な多機能多重グラフトポリマー生成物の形成：

グラフト可能なアミンの添加が完了した後、縮合反応を完了させるために、反応混合物を好ましくは加熱しながら更に 2 ~ 120 分間混合する。反応を完了させるために必要な時間は、実験によるか、窒素又は溶液中のアミンの割合が一定値に達するか又は予め決定された最小値に近づく時点、或いは粘度がほぼ一定の値に近づく時点を求めることによって決定することができる。窒素の割合を求めるために用いる試験法は、上記の米国特許 5, 523, 008 の 11 欄 35 行 ~ 12 欄 67 行において見ることができる。

20

【0109】

反応温度を維持し、耐摩耗性に関係する有機金属化合物を導入する。有機金属化合物とグラフト可能なポリマーとの意図される割合は、有効な割合がグラフト可能なポリマーと配位結合又は反応するように選択する。有機金属化合物は、全部を一度か、別々に何回かに分けて充填するか、或いは長時間にわたって一定の速度で反応器中に導入することができる。反応混合物への有機金属化合物の所望の最小添加速度は、1 分あたりに有機金属化合物の必要充填量の少なくとも約 0.1 % であり、最大添加速度は 100 % である。

【0110】

溶液を十分に混合して、有機金属化合物を反応混合物中に導入する。有機金属化合物の添加が完了した後、反応混合物を好ましくは加熱及び CO₂ パージしながら完了まで更に 2 ~ 120 分間混合する。

30

【0111】

グラフトモノマー比：

アミン - カップリング剤の反応の形成におけるカップリング剤と上記のアミンとの意図されるモル比は、約 1 : 10 ~ 約 6 : 1、好ましくは約 1 : 3 ~ 約 4 : 1、より好ましくは約 1 : 2 ~ 約 4 : 1、又は最も好ましくは約 1 : 2 ~ 約 2 : 1 である。例えば、無水コハク酸ポリマー置換基に関しては、カップリング剤と上記のアミンとの好ましいモル比は、約 2 : 1 ~ 1 : 2、より好ましくは約 1 : 1 である。

【0112】

40

カップリング基とアミンとの反応によって形成される生成物とグラフト可能なポリマーとのモル比は、カップリング剤に関して上記に示すものと同等、即ち、ポリマー 1 モルあたり約 0.5 から、好ましくは約 1 から、より好ましくは約 1.5 から、約 12 まで、好ましくは約 11 まで、より好ましくは約 10 モルまでのかかる反応生成物であると理解される。

【0113】

有機金属化合物とグラフト可能なポリマーとのモル比は、約 40 : 1 から、好ましくは約 20 : 1 から、約 2 : 1 まで、好ましくは約 5 : 1 まで、最も好ましくは約 12 : 1 までである。有機金属化合物とエチレン性不飽和モノマーとのモル比は、約 40 : 1 から、好ましくは約 30 : 1 から、より好ましくは約 20 : 1 から、約 15 : 1 まで、好ましく

50

は約 10 : 1 まで、より好ましくは約 8 : 1 までである。有機金属化合物と、アミンとカップリング基との反応生成物とのモル比は、約 40 : 1 から、好ましくは約 30 : 1 から、より好ましくは約 20 : 1 から、約 10 : 1 まで、好ましくは約 8 : 1 まで、より好ましくは約 4 : 1 までである。

【0114】

ポリマー主鎖に対する、アミン - カップリング剤反応生成物、エチレン性不飽和窒素及び/又は酸素含有モノマー、及び有機金属モノマーを含むグラフトモノマーの合計濃度の比は、約 0.5 から、好ましくは約 1 から、より好ましくは約 2 から、最も好ましくは約 3 から、約 20 まで、好ましくは約 10 まで、より好ましくは約 7 まででなければならない。

10

【0115】

これらのグラフト濃度に基づいて、本発明の多機能多重グラフトポリマーには、ポリマー 1 モルあたり、約 0.5 モルのアミン - カップリング基反応生成物の煤制御モノマー、及び約 0.5 モルのエチレン性不飽和のスラッジ及びワニス制御モノマーを含ませることができる。本発明の多機能多重グラフトポリマーは、ポリマー 1 モルあたり、約 2 モルのアミン - カップリング基反応生成物の煤制御モノマー、及び約 4 モルのエチレン性不飽和窒素及び/又は酸素含有モノマーのスラッジ及びワニス制御モノマーを含むように配合することができる。本発明の多機能多重グラフトモノマーグラフトポリマーは、ポリマー 1 モルあたり、約 3 モルのアミン - カップリング基反応生成物の煤制御モノマー、及び約 1 モルのエチレン性不飽和モノマーのスラッジ及びワニス制御モノマーを含むように配合することができる。

20

【0116】

上記したように、ポリマー主鎖に対するグラフト置換基、即ちアミン - カップリング基反応生成物及びエチレン性不飽和モノマーのそれぞれのモル比は、0.5 ~ 12 の範囲である。ポリマー主鎖に対するグラフト置換基、即ちアミン - カップリング基反応生成物及びエチレン性不飽和モノマーのそれぞれのモル比のこの範囲に基づく、他のものに対する 1 つの置換基の相対的なモル比は約 1 ~ 約 20 の範囲であってよい。例えば、1 つの置換基が 0.1 : 1 のポリマーに対するモル比を有し、他のものが 1 : 1 のモル比を有する場合には、相対的なモル比は 10 : 1 である。

30

【0117】

多機能グラフトポリマーを製造するための溶融反応条件：

グラフト反応は、押出反応器、加熱溶融ブレンド反応器、バンバリーミル又は他の材料ブレンダー又はミキサー、例えば押出機内において、ポリマー溶融反応条件下で行うことができる。本明細書において用いる押出機という用語は、本発明による溶融ブレンドのために用いることができるより広い種類のブレンダー又はミキサーを例示するものとして理解すべきである。

30

【0118】

溶融反応を行うためには、1 種類又は複数の所望の生成物を生成させるために必要な運転パラメーター及び条件をユニットが達成することができることを確保するように反応押出機に関する好適なプロセス設計パラメーターを定めることが望ましい。反応押出を行うのに適した運転条件及びパラメーターとしては、反応物質添加口、供給速度コントローラー及びモニターを含む反応物質供給システム、ポリマー供給口、供給速度コントローラー及びモニターを含むポリマー供給システムに関する規準が挙げられるが、これらに限定されない。

40

【0119】

上記の供給流の考慮事項に加えて、押出機の設計に関する規準を考慮すべきである。これらとしては、とりわけ、スクリュウのデザイン及びその寸法、バレル直径及び長さ、ダイの形態及び開口断面積、押出機を加熱するか又は時には押出機を冷却するため、及び押出機温度、例えばバレル温度及びダイ温度を制御するためのシステム、スクリュウ速度、並びに押出前及び押出後条件の両方が挙げられる。生成物の目標を満足するための正確な

50

条件は、当業者によって定められる。その運転中においては、押出機は、実質的に好気条件下に保持することができ、或いは嫌気性又は嫌気性に近い運転条件を生成するのに適した挿入材料でパージするか又は覆うことができる。

【0120】

適当な反応物質供給濃度及び条件は、溶媒ベースのグラフト反応に関して上記に開示した範囲に基づることができる。これらとしては、1種類又は複数のポリマー、1種類又は複数のグラフト可能なエチレン性不飽和モノマーのようなグラフト可能なモノマー、1種類又は複数のアシル化剤、1種類又は複数の開始剤、1種類又は複数のアミン反応物質、及び1種類又は複数の有機金属化合物の適当な供給速度、濃度、及び条件が挙げられる。示される濃度及び条件の例としては、とりわけ、グラフト可能なエチレン性不飽和モノマー及びアシル化剤とポリマー及び開始剤の両方との相対濃度、並びにアミン反応物質とアシル化剤との相対濃度、並びに有機金属化合物とグラフト可能なポリマー又はエチレン性不飽和モノマーとの相対濃度が挙げられる。

10

【0121】

意図される最小及び最大のモル割合は、溶媒ベースの反応に関して上記に規定したものと概して同等である。溶媒ベースの反応に関して示したように、反応物質は、複数の成分の混合物としてか、或いは個々の成分として別々に押出機に供給することができる。

【0122】

反応物質は、ニートか、或いは上昇した種の濃度の局在化領域を回避するために、且つ反応物質の供給を制御する方法として溶媒で「カットバック」又は希釈して加えることができる。代表的な溶媒としては、揮発性及び非揮発性の流体が挙げられる。考えられる溶媒としては、本明細書において規定するような潤滑剤組成物において通常用いられる基油、ミネラルスピリット、非極性溶媒、極性溶媒、並びに、水、メタノール、及びアセトンのような溶媒を含む当業者に公知に他の溶媒が挙げられる。

20

【0123】

溶媒に対する反応物質の濃度は、約10重量%～約90重量%の範囲であってよい。一般に、反応押出によってグラフト反応を行うための濃度及び条件は、試薬が反応して二量体、オリゴマー、又はホモポリマーのグラフト基又は更には独立したホモポリマーを形成するのではなく、反応性試薬がポリマー上に直接グラフトされるのを促進するように選択する。通常は、反応物質は、ニートか、或いは上記したように上昇した濃度の局在化領域を回避するために、例えば75%の溶媒で「カットバック」して導入する。

30

【0124】

グラフト反応を実施する際には、ポリマーを、実質的に「ニート」の材料として一定の速度で押出機に供給してその適当な反応条件にかける。グラフト可能なアシル化剤、グラフト可能なエチレン性不飽和モノマー、開始剤、アミン化合物、及び有機金属化合物も、一定の速度で押出機中に計量投入する。これは、ポリマーのものと同一供給口を通してか、又は別の反応物質供給口を通して行うことができる。即ち、グラフト可能な反応物質及び開始剤は、実質的にポリマーと一緒に同じ押出機区域中に供給して、それによって反応物質と反応させるか、或いはグラフト可能な試薬及び開始剤の供給は、ポリマー供給口の下流において、適当なスクリーシール部材によってポリマー供給口から離隔されている反応区域中に導入することによって若干遅らせることができる。

40

【0125】

開始剤に関しては、それぞれのグラフト可能な試薬の前か、一緒か、又はその後のいずれかに、即ち同じ押出機区域中か、又はグラフト可能な反応物質の前か又は後のいずれかの区域中に導入することができる。この区域は、適当なスクリーシール部材によって定められる。グラフト可能な試薬、即ちアシル化剤及びエチレン性不飽和モノマー、並びに開始剤の供給速度、及びポリマーに対するこれらのそれぞれの濃度は、所望の生成物組成が得られるように調節及び保持する。グラフト可能な試薬に加えて、アシル化基と反応することができるアミン、及び有機金属化合物を、グラフトしたポリマーの下流で押出機に供給して、多機能分散剤グラフトポリマーの製造を完了させることができる。

50

【0126】

多機能多重グラフトポリマーの製造の一態様においては、押出によって1つのみのグラフト可能な試薬、即ちアシル化剤又はグラフト可能なエチレン性不飽和モノマーのいずれかのみをポリマー上にグラフトすることができ、一方で、溶液プロセスを用いて他のグラフト試薬をグラフトすることができる。同様に、アシル化基と縮合反応させるアミンは、押出機内又は溶液中で反応させることができる。

【0127】

1種類以上のポリマー、アシル化剤、グラフト可能なエチレン性不飽和モノマー、開始剤、アミン、及び有機金属化合物を用いて、本発明の多機能グラフトポリマーを製造することができる。好ましい態様においては、1種類のポリマー、1種類のアシル化剤、1種類のグラフト可能なエチレン性不飽和モノマー、1種類以上の開始剤、1種類のアミン、及び1種類の有機金属化合物を用いることができる。別の態様においては、1種類より多いポリマー、1種類より多いアシル化剤、1種類より多いグラフト可能なエチレン性不飽和モノマー、1種類より多い開始剤、1種類より多いアミン、及び1種類より多い有機金属化合物を用いることができる。更に、ポリマー反応物質に、低及び高分子量ポリマーの両方を含ませることができる。

10

【0128】

本発明の別の態様においては、上記で説明したように、グラフト可能なモノマー、即ちアシル化モノマー、窒素及び/又は酸素を含むエチレン性不飽和モノマー、及びこれらの組合せ、並びに開始剤を、適当な相対濃度と一緒に導入することができる。例えば、滞留時間、押出機区域温度、スクリー速度、反応物質供給速度に関する運転条件を注意深く選択することによって、押出機プロセスを、本明細書に開示する種々のポリマー、本明細書に開示する任意のグラフト可能なポリマー、本明細書に開示する開始剤、及び必要な場合には抑制剤によって、広範囲のモノマー対ポリマー比又は他の具体的に所望の特性を有する生成物が得られるようにカスタマイズすることができる。

20

【0129】

溶融反応生成物は、ニートか又は適当な溶媒中に溶解して用いることができる。好ましい態様においては、最終的なグラフトポリマー生成物の取扱いを容易にし且つ最終的なグラフト生成物を用いる潤滑剤のブレンドを容易にするために、最終的なグラフトポリマー生成物を適当な溶媒又はベースストック中に溶解する。

30

【0130】

好ましい態様においては、縮合反応のための、反応物質、例えば1種類又は複数のアシル化剤、1種類又は複数のグラフト可能なエチレン性不飽和モノマー、1種類又は複数の開始剤、1種類又は複数のアミン、及び1種類又は複数の有機金属化合物を別々に供給する。グラフト可能なポリマーが押出機に供給する最初の反応物質であることも好ましい。

【0131】

溶融反応はまた、2種類のポリマーの混合物を用いて行うこともできる。2種類のポリマーは、同時か又は別々に押出機に供給することができる。2種類のポリマーは、押出機中に導入する前に一緒にブレンドすることができ、或いは2つの別々のポリマー供給流を用いる場合には、ポリマーのブレンドを押出機内で行うことができる。他の反応物質、即ちアシル化剤、グラフト可能なエチレン性不飽和モノマー、開始剤、アシル化したポリマーと反応することができるアミン、及び有機金属化合物の導入の前に2種類のポリマーをブレンドすることが好ましい。

40

【0132】

或いは、2種類のポリマーを別々に反応区域中に供給し、この時点でアシル化剤、グラフト可能なエチレン性不飽和モノマー、開始剤、アシル化したポリマーと反応することができるアミン、及び有機金属化合物と同時に反応させることができる。或いは、両方のポリマーの多機能グラフト生成物は、最初に押出機内でグラフト反応を行い、このグラフト反応の後に溶媒中で反応を行い、即ち溶液中で多機能生成物の生成を完了させることによって生成させることができる。好ましい態様においては、ポリマーは押出機に供給する最

50

初の反応物質でなければならない。

【0133】

また、この溶融反応プロセスを用いて、本発明の多機能多重グラフトポリマー以外の多機能多重グラフトポリマーを製造することもできる。

潤滑油組成物：

本発明の潤滑油組成物は、好ましくは以下の成分を示されている割合で含む。

【0134】

A．約60重量％から、好ましくは約65重量％から、より好ましくは約70重量％から約99重量％までの1種類以上の基油；

B．約0.02重量％から、好ましくは約0.05重量％から、より好ましくは約0.15重量％から、最も好ましくは約0.25重量％から、約20重量％まで、好ましくは約10重量％まで、より好ましくは約5重量％まで、最も好ましくは約2重量％までの1種類以上の本発明の多機能多重グラフトモノマーグラフトポリマー；

C．約0.0重量％から、好ましくは約0.05重量％から、より好ましくは約0.15重量％から、最も好ましくは約0.1重量％から、約15重量％まで、好ましくは約10重量％まで、より好ましくは約5重量％まで、最も好ましくは約2.5重量％までの1種類以上の他のグラフトポリマー；

D．約0.0重量％から、好ましくは約0.5重量％から、より好ましくは約0.15重量％から、最も好ましくは約0.1重量％から、約15重量％まで、好ましくは約10重量％まで、より好ましくは約5重量％まで、最も好ましくは約2.5重量％までのグラフトポリマー以外の1種類以上のポリマー；

E．0.0重量％から、好ましくは約0.2重量％から、より好ましくは約0.5重量％から、最も好ましくは約0.7重量％から、約15重量％まで、好ましくは約10重量％まで、より好ましくは約8重量％まで、最も好ましくは約6重量％までの本発明にしたがってグラフトされていない1種類以上の分散剤；

F．約0.1重量％から、好ましくは約0.3重量％から、より好ましくは約0.5重量％から、約10重量％まで、好ましくは約8重量％まで、より好ましくは約6重量％まで、最も好ましくは約4重量％までの1種類以上の洗浄剤；

G．約0.01重量％から、好ましくは約0.04重量％から、より好ましくは約0.06重量％から、約5重量％まで、好ましくは約3重量％まで、より好ましくは約2重量％までの1種類以上の耐摩耗剤；

H．約0.01重量％から、好ましくは約0.05重量％から、より好ましくは約0.1重量％から、約5重量％まで、好ましくは約3重量％まで、より好ましくは約2.5重量％まで、最も好ましくは約2重量％までの1種類以上の酸化防止剤；及び

I．約0.0重量％から、好ましくは約0.005重量％から、約4重量％まで、好ましくは約3重量％まで、より好ましくは約2重量％まで、最も好ましくは約1.5重量％までの、摩擦調節剤、流動点降下剤、及び消泡剤のような少量の成分。

【0135】

C～Iの割合は、商業的に入手できる形態を基準として計算することができる。上記に示すそれぞれの成分の機能及び特性並びにかかる成分の幾つかの例を下記に要約する。

基油：

本発明のグラフト可能なポリマーのための溶媒又はプロセス溶媒として好適であると既に表示されている石油又は合成基油（グループI、II、III、IV、及びV）のいずれも、基油として用いることができる。実際には、任意の通常の潤滑油又はその組合せを用いることもできる。

【0136】

多機能多重グラフトモノマーポリマー；

本発明の多機能多重グラフトモノマーグラフトポリマーは、かかる潤滑油配合物において用いる分散剤の一部又は全部の代わりに用いることができる。本発明の多機能多重グラフトモノマーグラフトポリマーは、煤処理性、スラッジ、ワニス、及び摩耗制御性、並び

に分散特性を有するので、これはまた、かかる配合物において通常用いられる煤、スラッジ、ワニス、及び摩耗を制御するために用いられる薬剤の一部又は全部に代えて用いることもできる。また、従来技術において開示されているグラフトポリオレフィン及び／又はポリエステルを、本発明の多機能多重グラフトモノマーグラフトポリオレフィン及び／又はグラフトポリエステルと組み合わせて用いることもできる。

【0137】

グラフト及び非グラフト粘度調節剤：

例えばポリオレフィン及びポリエステルなどの通常の粘度指数改良ポリマーを、本発明の潤滑油配合物において用いることができる。本発明において用いるように意図されるポリマーの幾つかの例としては、米国特許4,092,255（その開示事項はその全部を参照として本明細書中に包含される）の1欄29～32行に示唆されているもの：ポリイソブテン、ポリメタクリレート、ポリアルキルスチレン、ブタジエン及びスチレンの水素化及び部分水素化低分子量ポリマー、エチレン及びプロピレンのアモルファスポリオレフィン、エチレン-プロピレンジエン低分子量ポリマー、ポリイソブレン、及びスチレン-イソブレンが挙げられる。同様に、米国特許4,092,255；及び5,814,586；並びにその中で引用されている参考文献（これらはその全部を包含する）に開示されているもののような官能化ポリオレフィンは、本発明において用いるように意図される。

10

【0138】

分散剤：

分散剤は、不溶性のエンジンオイル酸化生成物の懸濁を助けて、スラッジの凝集及び金属部品上への微粒子の沈殿又は堆積を抑止する。好適な分散剤としては、油溶性ポリソブチレン無水コハク酸と、テトラエチレンペンタミンのようなエチレンアミン及びそのホウ酸塩との反応生成物のようなアルキルスクシンイミドが挙げられる。

20

【0139】

かかる通常の分散剤は本発明において用いるように意図される。分散剤の幾つかの例としては、米国特許4,092,255の1欄38～41行に列記されているもの：スクシンイミドカルボニルの - 位の炭素上においてイソブテン又はプロピレンのポリオレフィンでアルキル化されているスクシンイミド又はコハク酸エステルが挙げられる。これらの添加剤は、エンジン又は他の機械の清浄性を保持するのに有用である。

【0140】

洗浄剤：

エンジンの清浄性を保持するために用いる洗浄剤を、本潤滑油組成物中に含ませることができる。これらの材料としては、スルホン酸、アルキルフェノール、硫化アルキルフェノール、アルキルサリチレート、ナフテネート、及び他の可溶性モノ及びジカルボン酸の金属塩が挙げられる。塩基性アルカリ土類金属スルホネート（特にカルシウム及びマグネシウム塩）のような塩基性（vis、過塩基性）金属塩が、洗浄剤としてしばしば用いられる。かかる洗浄剤は、不溶性の粒子状材料をエンジン又は他の機械内に懸濁状態で保持するのに特に有用である。本発明において用いるように意図される洗浄剤の他の例としては、米国特許4,092,255の1欄35～36行に示されているもの：多価金属のスルホン酸塩、フェネート、又は有機ホスフェートが挙げられる。

30

40

【0141】

耐摩耗剤：

耐摩耗剤は、それらの名称が示すように金属部品の摩耗を減少させる。亜鉛ジアルキルジチオホスフェート及び亜鉛ジアリールジチオホスフェート、並びに有機モリブデン化合物、例えばモリブデンジアルキルジチオカルバメートが、通常の耐摩耗剤の代表例である。

【0142】

酸化防止剤：

酸化抑制剤又は酸化防止剤は、潤滑油が使用中に劣化する傾向を減少させる。この劣化は、油粘度の増加、及び金属表面上のスラッジ及びワニス状の堆積物のような酸化の生成

50

物によって示される可能性がある。かかる酸化抑制剤としては、好ましくは $C_5 \sim C_{12}$ アルキル側鎖を有する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、例えばカルシウムノニルフェノールスルフィド、ジオクチルフェニルアミン、フェニル - ナフチルアミン、ホスホ硫化又は硫化炭化水素、及び有機モリブデン化合物、例えばモリブデンジアルキルジチオカルバメートが挙げられる。

【0143】

本発明の多機能多重グラフトポリマーを使用することによって、上記の通常の添加剤の使用を減少又は排除することができる。

少量の成分：

他の少量の成分は、本発明の多機能多重グラフトポリマーを含む潤滑油組成物中に含ませるように意図される。かかる添加剤の非包括的なリストとしては、流動点降下剤、錆抑制剤、並びに極圧添加剤、摩擦調節剤、シール膨潤剤、消泡剤、及び染料が挙げられる。

【実施例】

【0144】

実施例1：

電気加熱マントル、スターラー、温度計、計量シリンジポンプ供給システム、及び気体導入口を取り付けた1000mLの樹脂ケトルに、水素処理ベースストック中の、150,000の重量平均分子量を有する12.5重量%のエチレン-プロピレンポリマーを含む500gの溶液を充填した。

【0145】

気体導入口によって、気体を溶液の表面の下方又は上方のいずれかに供給することができた。溶液を170に加熱し、製造中にわたってその温度に保持した。加熱中において、エチレン-プロピレンポリマーを、溶液の表面下に供給した不活性化ガス(CO_2)でバージした。溶液が170の温度に達したら、バージガスの向きを変えてポリマーの表面の上方に流した。グラフト生成物の製造中にわたってブランケットガスの流れを保持した。

【0146】

約2.94g(0.31モル)の無水マレイン酸の単一の充填物をポリマーに加え、溶解した。次に、約50gのヘプタン中に溶解した約1.5g(0.010モル)のジ-tert-ブチルペルオキシド(DTBP)を含む溶液を120分間かけて反応器に計量添加した。グラフト反応を、開始剤の供給にあてられた60分間の後に30分間継続させた。次に、未反応の無水マレイン酸及びヘプタンをストリップングするために、バージガスの向きを変えてポリマー溶液下に4時間流した。DTBPは、その上へ無水マレイン酸をグラフトして対応する無水コハク酸(SA)のアシル化グラフト生成物を形成するのを促進した。

【0147】

次の工程は、前の工程で製造されたアシル化ポリマー上への1-ビニルイミダゾール(VIMA)のグラフトであった。製造のこの部分を行うために、2つの溶液(1つは約50gのアセトン中に溶解した約2.5g(0.027モル)のVIMAを含んでおり、他は約50gのヘプタン中に溶解した約1.5g(0.010モル)のDTBPを含んでいた)を調製した。シリンジポンプを用いて、これらの溶液を60分間かけて反応器に同時に供給した。次に、グラフト反応を、開始剤の供給にあてられた60分間の後に更に30分間進行させた。VIMAの反応が実質的に完了した後、約5.70g(0.031モル)のN-フェニル-1,4-フェニレンジアミンの充填物をゆっくりと混合物に加え、前の工程で形成された二重グラフトポリマー上のアシル基と4時間かけて反応させて、それによって二重モノマーグラフトポリマー生成物を生成させた。ここでも、ヘプタン及びアセトンのような揮発性物質をストリップングするために、バージガスの向きを変えてポリマー溶液下に流した。

【0148】

この生成物に、0.50重量%(2.5gを含む)のモリブデンアセチルアセトナート

(M o A c A c) (Gelest Inc. #-AKM550)を加えた。これを1分間かけてポリマー混合物に加え、十分に混合した。モノマーを反応混合物に導入した後、加熱及びCO₂パージをしながら更に60分間反応系を継続して混合した。

【0149】

得られた生成物は、本発明の多機能グラフトポリマーを含んでいた。

実施例2：

電気加熱マントル、スターラー、温度計、計量シリンジポンプ供給システム、及び気体導入口を取り付けた500mLの樹脂ケトルに、水素処理ベースストック中の、75,000の重量平均分子量を有する12.5重量%のエチレン-プロピレンポリマーを含む500gの溶液を充填した。

10

【0150】

気体導入口によって、気体を溶液の表面の下方又は上方のいずれかに供給することができた。溶液を170に加熱し、製造中にわたってその温度に保持した。加熱中において、ポリマーを、溶液の表面下に供給した不活性化ガス(CO₂)でパージした。溶液が170の温度に達したら、パージガスの向きを変えてポリマーの表面の上方に流した。グラフト生成物の製造中にわたってブランケットガスの流れを保持した。

【0151】

約2.94g(0.031モル)の無水マレイン酸の単一の充填物をポリマーに加え、溶解した。次に、約30gのヘプタン中に溶解した約1.5g(0.01モル)のジ-t-ブチルペルオキシド(DTBP)を含む溶液を120分間かけて反応器に計量添加した。グラフト反応を、開始剤の供給にあてられた60分間の後に30分間継続させた。次に、未反応の無水マレイン酸及びヘプタンをストリップングするために、パージガスの向きを変えてポリマー溶液下に4時間流した。DTBPは、ポリマーの上へ無水マレイン酸をグラフトして対応する無水コハク酸(SA)のアシル化グラフト生成物を形成するのを促進した。

20

【0152】

次の工程は、前の工程で製造されたアシル化ポリマー上への1-ビニルイミダゾール(VIMA)のグラフトであった。製造のこの部分を行うために、2つの溶液(1つは約30gのアセトン中に溶解した約2.50g(0.027モル)のVIMAを含んでおり、他は約30gのヘプタン中に溶解した約1.50g(0.010モル)のDTBPを含んでいた)を調製した。シリンジポンプを用いて、これらの溶液を60分間かけて反応器に同時に供給した。次に、グラフト反応を、開始剤の供給にあてられた60分間の後に更に30分間進行させた。VIMAの反応が実質的に完了した後、約5.70g(0.031モル)のN-フェニル-1,4-フェニレンジアミンの充填物をゆっくりと混合物に加え、前の工程で形成された二重グラフトポリマー上のアシル基と4時間かけて反応させて、それによって二重モノマーグラフトポリマー生成物を生成させた。ここでも、ヘプタン及びアセトンのような揮発性物質をストリップングするために、パージガスの向きを変えてポリマー溶液下に流した。

30

【0153】

この時点で、Gelest Inc.から入手できる0.50重量%のモリブデンアセチルアセトナート(#-AKM550)を1分間かけてポリマー混合物に加えて、十分に混合した。モノマーを反応混合物に導入した後、0.30重量%のジ-t-ブチルペルオキシド(DTBP、Aldrich Chemical #16,8521-1)を60分間かけて加えた。DTBPの添加が完了したら、加熱しながら反応系を更に30分間継続して混合した。

40

【0154】

得られた生成物は、本発明の多機能(粘度指数調節剤、分散剤、耐摩耗剤)グラフトポリマーを含んでいた。

実施例3：

電気加熱マントル、スターラー、温度計、計量シリンジポンプ供給システム、及び気体導入口を取り付けた500mLの樹脂ケトルに、水素処理ベースストック中の、150,

50

000の重量平均分子量を有する12.5重量%のエチレン-プロピレンポリマーを含む500gの溶液を充填した。溶液は、約62.5g(0.0175モル)のポリマーを437.5gの商業的に入手できる水素化精製ベースストック中に溶解することによって調製した。

【0155】

気体導入口によって、気体を溶液の表面の下方又は上方のいずれかに供給することができた。溶液を170に加熱し、製造中にわたってその温度に保持した。加熱中において、ポリマー溶液を、溶液の表面下に供給した不活性化ガス(CO₂)でパージした。溶液が170の温度に達したら、パージガスの向きを変えてポリマー溶液の表面の上方に流した。グラフト生成物の製造中にわたってブランケットガスの流れを保持した。

10

【0156】

約5.7g(0.058モル)の無水マレイン酸の単一の充填物をポリマー溶液に加え、溶解した。次に、約20gのヘプタン中に溶解した約2.77g(0.019モル)のジ-t-ブチルペルオキシド(DTBP)を含む溶液を120分間かけて反応器に計量添加した。グラフト反応を、開始剤の供給にあてられた60分間の後に30分間継続させた。次に、未反応の無水マレイン酸及びヘプタンをストリッピングするために、パージガスの向きを変えてポリマー溶液下に4時間流した。DTBPは、ポリマーの上へ無水マレイン酸をグラフトして対応する無水コハク酸(SA)のアシル化グラフト生成物を形成するのを促進した。

20

【0157】

次の工程は、前の工程で製造されたアシル化ポリマー上への1-ビニルイミダゾール(VIMA)のグラフトであった。製造のこの部分を行うために、2つの溶液(1つは約20gのアセトン中に溶解した約5.3g(0.058モル)のVIMAを含んでおり、他は約15gのヘプタン中に溶解した約2.77g(0.019モル)のDTBPを含んでいた)を調製した。シリンジポンプを用いて、これらの溶液を60分間かけて反応器に同時に供給した。次に、グラフト反応を、開始剤の供給にあてられた60分間の後に更に30分間進行させた。VIMAの反応が実質的に完了した後、約5.3g(0.029モル)のN-フェニル-1,4-フェニレンジアミンの充填物をゆっくりと混合物に加え、前の工程で形成された二重グラフトポリマー上のアシル基と4時間かけて反応させて、それによって二重モノマーグラフトポリマー生成物を生成させた。ここでも、ヘプタン及びアセトンのような揮発性物質をストリッピングするために、パージガスの向きを変えてポリマー溶液下に流した。

30

【0158】

得られた生成物に、Shepherd Chemical Co.からの2.00重量%のオクタン酸モリブデンを加えた。これをポリマー混合物に1分間かけて加えて、十分に混合した。モノマーを反応混合物に導入した後、加熱及びCO₂パージを行いながら反応系を更に60分間継続して混合した。

【0159】

得られた生成物は、本発明の多機能(粘度指数調節剤、分散剤、耐摩耗剤)グラフトポリマーを含んでいた。

40

実施例4:

電気加熱マントル、スターラー、温度計、計量シリンジポンプ供給システム、及び気体導入口を取り付けた500mLの樹脂ケトルに、水素処理ベースストック中の、150,000の重量平均分子量を有する12.5重量%のエチレン-プロピレンポリマーを含む500gの溶液を充填した。

【0160】

気体導入口によって、気体を溶液の表面の下方又は上方のいずれかに供給することができた。溶液を170に加熱し、製造中にわたってその温度に保持した。加熱中において、ポリマーを、溶液の表面下に供給した不活性化ガス(CO₂)でパージした。溶液が170の温度に達したら、パージガスの向きを変えてポリマー溶液の表面の上方に流した

50

。グラフト生成物の製造中にわたってブランケットガスの流れを保持した。

【0161】

約2.94 g (0.031 mol) の無水マレイン酸の単一の充填物をポリマーに加え、溶解した。次に、約30 g のヘプタン中に溶解した約1.5 g (0.010 mol) のジ-t-ブチルペルオキシド (DTBP) を含む溶液を120分間かけて反応器に計量添加した。グラフト反応を、開始剤の供給にあてられた60分間の後に30分間継続させた。次に、未反応の無水マレイン酸及びヘプタンをストリッピングするために、パージガスの向きを変えてポリマー溶液下に4時間流した。DTBPは、ポリマーの上へ無水マレイン酸をグラフトして対応する無水コハク酸 (SA) のアシル化グラフト生成物を形成するのを促進した。

10

【0162】

次の工程は、前の工程で製造されたアシル化ポリマー上への1-ビニルイミダゾール (VIMA) のグラフトであった。製造のこの部分を行うために、2つの溶液 (1つは約40 g のアセトン中に溶解した約2.5 g (0.027 mol) のVIMAを含んでおり、他は約40 g のヘプタン中に溶解した約1.5 g (0.010 mol) のDTBPを含んでいた) を調製した。シリンジポンプを用いて、これらの溶液を60分間かけて反応器に同時に供給した。次に、グラフト反応を、開始剤の供給にあてられた60分間の後に更に30分間進行させた。VIMAの反応が実質的に完了した後、約5.7 g (0.031 mol) のN-フェニル-1,4-フェニレンジアミンの充填物をゆっくりと (4時間かけて) 混合物に加え、前の工程で形成された二重グラフトポリマー上のアシル基と4時間かけて反応させて、それによって二重モノマーグラフトポリマー生成物を生成させた。ここでも、ヘプタン及びアセトンのような揮発性物質をストリッピングするために、パージガスの向きを変えてポリマー溶液下に流した。

20

【0163】

得られた生成物に、8.0重量%のモリブデンボロネオデカノエート (Moro NDA) を加えた。これをポリマー混合物に1分間かけて加えて、十分に混合した。モノマーを反応混合物に導入した後、加熱及びCO₂ パージを行いながら反応系を更に60分間継続して混合した。

【0164】

得られた生成物は、VIMA及びモリブデンボロネオデカノエートを含む本発明の多機能 (粘度指数調節剤、分散剤、耐摩耗剤) グラフトポリマーを含んでいた。

30

実施例5:

電気加熱マントル、スターラー、温度計、計量シリンジポンプ供給システム、及び気体導入口を取り付けた500 mLの樹脂ケトルに、水素処理ベースストック中の、75,000の重量平均分子量を有する12.5重量%のエチレン-プロピレンポリマーを含む500 gの溶液を充填した。

【0165】

気体導入口によって、気体を溶液の表面の下方又は上方のいずれかに供給することができた。溶液を170℃に加熱し、製造中にわたってその温度に保持した。加熱中において、ポリマーを、溶液の表面下に供給した不活性化ガス (CO₂) でパージした。溶液が170℃の温度に達したら、パージガスの向きを変えてポリマー溶液の表面の上方に流した。グラフト生成物の製造中にわたってブランケットガスの流れを保持した。

40

【0166】

約2.94 g (0.031 mol) の無水マレイン酸の単一の充填物をポリマーに加え、溶解した。次に、約30 g のヘプタン中に溶解した約1.5 g (0.010 mol) のジ-t-ブチルペルオキシド (DTBP) を含む溶液を120分間かけて反応器に計量添加した。グラフト反応を、開始剤の供給にあてられた60分間の後に30分間継続させた。次に、未反応の無水マレイン酸及びヘプタンをストリッピングするために、パージガスの向きを変えてポリマー溶液下に4時間流した。DTBPは、ポリマーの上へ無水マレイン酸をグラフトして対応する無水コハク酸 (SA) のアシル化グラフト生成物を形成するのを促

50

進した。

【 0 1 6 7 】

次の工程は、前の工程で製造されたアシル化ポリマー上への 1 - ビニルイミダゾール (V I M A) のグラフトであった。製造のこの部分を行うために、2つの溶液 (1つは約 30 g のアセトン中に溶解した約 2 . 5 0 g (0 . 0 2 7 モル) の V I M A を含んでおり、他は約 30 g のヘプタン中に溶解した約 1 . 5 0 g (0 . 0 1 0 モル) の D T B P を含んでいた) を調製した。シリンジポンプを用いて、これらの溶液を 60 分間かけて反応器に同時に供給した。次に、グラフト反応を、開始剤の供給にあてられた 60 分間の後に更に 30 分間進行させた。V I M A の反応が実質的に完了した後、約 5 . 7 0 g (0 . 0 3 1 モル) の N - フェニル - 1 , 4 - フェニレンジアミンの充填物をゆっくりと混合物に加え、前の工程で形成された二重グラフトポリマー上のアシル基と 4 時間かけて反応させて、それによって二重モノマーグラフトポリマー生成物を生成させた。ここでも、ヘプタン及びアセトンのような揮発性物質をストリップングするために、パージガスの向きを変えてポリマー溶液下に流した。

10

【 0 1 6 8 】

この時点において、4 . 0 重量 % の DuPont Chemical から入手できるチタンジイソプロポキシドビス (アセチルアセトナート) (Tyzor AA) を 1 分間かけてポリマー混合物に加えて、十分に混合した。モノマーを反応混合物に導入した後、0 . 3 0 重量 % のジ - t - ブチルペルオキシド (D T B P 、Aldrich Chemical #16,8521-1) を 60 分間かけて加えた。D T B P の添加が完了したら、加熱を行いながら反応系を更に 30 分間継続して混合した。

20

【 0 1 6 9 】

得られた生成物は、本発明の多機能 (粘度指数調節剤、分散剤、耐摩耗剤) グラフトポリマーを含んでいた。

1 以上の好ましい態様及び幾つかの代表的な実施例に関連して本発明を記載したが、本発明はこれらの態様及び実施例に限定されないことが理解されるであろう。本発明は、特許請求の範囲の精神及び範囲内に含まれる可能性がある全ての代替、修正、及び均等物を包含する。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2011/030251

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08F255/00 C08F255/04 C08F8/42 C08F8/46 C10M143/00
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F C10M

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | US 2008/293600 A1 (GOLDBLATT IRWIN L [US] ET AL) 27 November 2008 (2008-11-27) paragraphs [0009], [0292], [0293] - paragraph [0293]; claims 1-35, 81 ----- | 1-41 |
| Y | US 2006/205611 A1 (SAUER RICHARD P [US]) 14 September 2006 (2006-09-14) paragraphs [0010], [0044]; claims 1-52 ----- | 1-41 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 May 2011

Date of mailing of the international search report

31/05/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Clement, Silvia

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2011/030251

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 2008293600 | A1 | 27-11-2008 | |
| | | AU 2006239259 A1 | 02-11-2006 |
| | | BR P10610105 A2 | 25-05-2010 |
| | | CN 101166771 A | 23-04-2008 |
| | | EP 1874837 A1 | 09-01-2008 |
| | | JP 2008539325 T | 13-11-2008 |
| | | WO 2006116663 A1 | 02-11-2006 |
| | | ZA 200709273 A | 29-10-2008 |
| ----- | | | |
| US 2006205611 | A1 | 14-09-2006 | |
| | | AT 459668 T | 15-03-2010 |
| | | AU 2006223218 A1 | 21-09-2006 |
| | | BR P10609004 A2 | 12-01-2010 |
| | | EP 1856170 A1 | 21-11-2007 |
| | | ES 2340709 T3 | 08-06-2010 |
| | | JP 2008535947 T | 04-09-2008 |
| | | WO 2006099250 A1 | 21-09-2006 |
| ----- | | | |

フロントページの続き

| (51)Int.Cl. | | F I | テーマコード (参考) |
|-----------------------|------------------|----------------|---------------|
| C 1 0 M 133/04 | (2006.01) | C 1 0 M 133/04 | |
| C 1 0 M 133/12 | (2006.01) | C 1 0 M 133/12 | |
| C 1 0 M 159/18 | (2006.01) | C 1 0 M 159/18 | |
| C 1 0 M 135/10 | (2006.01) | C 1 0 M 135/10 | |
| C 1 0 N 10/04 | (2006.01) | C 1 0 N 10:04 | |
| C 1 0 N 10/08 | (2006.01) | C 1 0 N 10:08 | |
| C 1 0 N 10/12 | (2006.01) | C 1 0 N 10:12 | |
| C 1 0 N 10/14 | (2006.01) | C 1 0 N 10:14 | |
| C 1 0 N 10/16 | (2006.01) | C 1 0 N 10:16 | |
| C 1 0 N 20/04 | (2006.01) | C 1 0 N 20:04 | |
| C 1 0 N 30/02 | (2006.01) | C 1 0 N 30:02 | |
| 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 | |

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

(74)代理人 100129311

弁理士 新井 規之

(72)発明者 サウアー, リチャード・ビー

アメリカ合衆国イリノイ州 6 0 5 6 3 , ネイパーヴィル, ウェスト・ワレンヴィル・ロード 1 5 0 , メール・コード 2 0 0 - 1 ダブリュー

F ターム(参考) 4H104 BB31R BE02R BE07R BG06R CE02C CE02R CE05C CE05R DB01C DB04C
DB04R EA03C EB05 EB07 EB08 FA02 FA04 FA06 FA07 FA08
LA01 LA02 LA03 PA41
4J026 AA11 AA12 AA13 AC01 AC33 BA39 BA40 DB02 DB05 GA01
GA02 GA08 GA09