

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4477709号  
(P4477709)

(45) 発行日 平成22年6月9日(2010.6.9)

(24) 登録日 平成22年3月19日(2010.3.19)

(51) Int. Cl. F I  
**CO8F 293/00 (2006.01)** CO8F 293/00  
**CO8F 4/32 (2006.01)** CO8F 4/32  
**CO8L 53/00 (2006.01)** CO8L 53/00  
**C1OM 119/12 (2006.01)** C1OM 119/12

請求項の数 16 (全 28 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平11-80612                  (22) 出願日 平成11年3月24日(1999.3.24)                  (65) 公開番号 特開平11-322870                  (43) 公開日 平成11年11月26日(1999.11.26)                  審査請求日 平成18年3月17日(2006.3.17)                  (31) 優先権主張番号 09/047.734                  (32) 優先日 平成10年3月25日(1998.3.25)                  (33) 優先権主張国 米国(US)</p>	<p>(73) 特許権者 591131338                  ザ ルブリゾル コーポレイション                  THE LUBRIZOL CORPOR                  ATION                  アメリカ合衆国 オハイオ 44092,                  ウィクリフ レークランド ブールバード                  29400                  29400 Lakeland Boul                  evard, Wickliffe, O                  hio 44092, United S                  tates of America                  (74) 代理人 100078282                  弁理士 山本 秀策</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 安定化遊離ラジカル重合により調製したビニル芳香族- (ビニル芳香族-共-アクリル) ブロック共重合体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) ポリ(ビニル芳香族)ブロックおよび(B) ポリ(ビニル芳香族-共-アクリル)ブロックを含有するブロック共重合体からなる粘度改良剤として潤滑油中で使用するための組成物であって、該ブロック共重合体が、以下の工程を包含する方法によって製造される、組成物：

(a) 80 と 200 の間の温度で、遊離ラジカル重合プロセスを用いて、少なくとも1種のビニル芳香族モノマーを含有する充填物の5モル% ~ 95モル%を重合して、安定化活性重合体ブロック(A)を調製する工程、

ここで、該重合中には、安定なフェノキシラジカルまたはニトロキシラジカルが使用され、それにより、該安定化活性重合部位を、該ポリ(ビニル芳香族)ブロック(A)の末端に保持する；

(b) ビニル芳香族モノマーおよび(a)の安定化活性重合体ブロックの混合物に、少なくとも1種のアクリルモノマーを添加する工程；および

(c) さらに、遊離ラジカルプロセスを用いて、(b)の混合物を反応させて、該モノマーの共重合を起こし、それにより、ポリ(ビニル芳香族-共-アクリル)ブロック(B)を調製する工程。

【請求項2】

前記方法が液状の有機希釈剤の存在下にて行われ、該希釈剤が該方法における他の反応物に対して不活性である、請求項1に記載の組成物。

10

20

## 【請求項 3】

工程 ( b ) が、さらに、前記ビニル芳香族モノマーおよび ( a ) の安定化活性重合体ブロックの混合物に、追加のビニル芳香族モノマーを添加する工程を包含する、請求項 1 記載の組成物。

## 【請求項 4】

前記方法が液状の有機希釈剤の存在下にて行われ、該希釈剤が該方法における他の反応物に対して不活性であり、工程 ( b ) が、さらに、前記ビニル芳香族モノマーおよび ( a ) の安定化活性重合体ブロックの混合物に、追加のビニル芳香族モノマーを添加する工程を包含する、請求項 1 記載の組成物。

## 【請求項 5】

前記方法が、さらに、( d ) 重合温度以下の温度に低下させる工程を包含する、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の組成物。

## 【請求項 6】

前記遊離ラジカルプロセスが、過酸化化合物およびアゾ化合物からなる群から選択した遊離ラジカル開始剤を使用して行われ、該遊離ラジカル開始剤と前記安定なフェノキシラジカルまたはニトロキシラジカルとのモル比が、0.2 ~ 2 : 1 の範囲である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の組成物。

## 【請求項 7】

少なくとも 1 種のビニル芳香族モノマーを含有する前記充填物の 50 モル% ~ 80 モル% が重合して、前記安定化活性重合体ブロック ( A ) が調製される、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の組成物。

## 【請求項 8】

前記ブロック共重合体が、工程 ( c ) の後、80 と 200 の間の温度で、以下の ( e ) または ( f ) を添加し重合させることをさらに含むプロセスにより組み入れられる追加のブロックをさらに含む、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の組成物：

( e ) 少なくとも 1 種の追加のビニル芳香族モノマーであって、ここで、該追加のビニル芳香族モノマーは、ブロック ( A ) を生成するのに充填した組成と同じ組成を有し、ここで、該追加のブロックを調製するのに充填したモノマーの量は、第一 ( A ) ブロックを調製するのに使用した量の 0.2 倍 ~ 5 倍の範囲である、

( f ) ビニル芳香族モノマー、アクリルモノマー、およびそれらの混合物からなる群から選択した少なくとも 1 種のモノマーであって、ここで、該第三モノマーの組成は、工程 ( a ) ~ ( c ) で使用したモノマーとは異なり、ここで、該追加のブロックを調製するのに充填したモノマーの重量と、前記 ( A ) および ( B ) ブロックを調製するのに充填したビニル芳香族モノマーの全重量との比は、1 : 5 ~ 10 : 1 の範囲である。

## 【請求項 9】

前記方法が追加の遊離ラジカル開始剤の存在下で行われる、請求項 8 に記載の組成物。

## 【請求項 10】

前記方法が強酸からなる群から選択した促進剤を使用する工程を包含する、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の組成物。

## 【請求項 11】

前記ブロック共重合体が、任意の残留する希釈剤および揮発性未反応モノマーをストリッピングするさらなるプロセスにより、または該重合体の溶解性が乏しく選択的に未反応モノマーを吸収する溶媒中に該重合体を沈殿させるさらなるプロセスにより、溶媒無しの乾燥重合体として単離される、請求項 1 から 10 のいずれか 1 項に記載の組成物。

## 【請求項 12】

前記ビニル芳香族モノマーが、スチレン類からなる群から選択され、および前記アクリルモノマーが、アクリル酸、アクリル酸エステル、アクリルアミドおよびアクリロニトリルからなる群から選択され、充填したビニル芳香族モノマーの重量と充填したアクリルモノマーの重量との比が、20 : 1 ~ 1 : 20 である、請求項 1 から 11 のいずれか 1 項に記載の組成物。

10

20

30

40

50

## 【請求項 13】

前記ニトロキシラジカルが、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシ-1-ピペリジニルオキシおよびそれらのエステルおよびエーテルからなる群から選択される、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の組成物。

## 【請求項 14】

前記方法の間において、前記(A)ブロックが、前記(B)ブロックを調製する前記反応前に、その上の前記活性重合部位を保持しつつ、単離される、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の組成物。

## 【請求項 15】

前記重合体の前記(B)ブロックを調製する前記重合プロセスが、追加の遊離ラジカル開始剤を用いて行われる、請求項 6 に記載の組成物。

10

## 【請求項 16】

前記重合プロセスが、1, 000 ~ 500, 000の重量平均分子量を有するブロック共重合体を得るために行われる、請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、ブロック共重合体を調製する方法、この方法により調製したブロック共重合体、添加剤濃縮物および潤滑油組成物に関する。

## 【0002】

20

## 【従来の技術】

潤滑粘性のあるオイルの粘度は、一般に、温度に依存する。この潤滑油の温度が上がると、その粘度は、通常、低下し、この温度が下がると、その粘度は、通常、上昇する。

## 【0003】

粘度改良剤の機能は、その温度が上昇するにつれた粘度低下の範囲を狭くすること、またはその温度が低下するにつれた粘度上昇の範囲を狭くすること、またはその両方にある。それゆえ、粘度改良剤は、温度の変化に伴った、この粘度改良剤を含むオイルの粘度変化を改善する。それにより、このオイルの流動性が改良される。

## 【0004】

粘度改良剤は、通常、重合体物質であり、しばしば、粘度指数改良剤と呼ばれる。ブロック共重合体は、公知の種類の粘度改良剤である。

30

## 【0005】

分散剤もまた、潤滑剤の分野において、周知である。分散剤は、不純物、特に、機械装置(例えば、内燃機関、自動変速機など)の操作中において、懸濁液中に形成される不純物を、潤滑される部分の表面に、スラッジまたは他の沈殿物として沈殿させるよりもむしろ、それらの不純物を保持するために、潤滑剤で使用される。

## 【0006】

粘度改良特性および分散剤特性の両方を与える多機能性添加剤も同様に、当該技術分野で周知である。このような生成物は、Dieter Klamann、「Lubricants and Related Products」、Verlag Chemie GmbH (1984)、185 ~ 193 ページ; C. V. Smalheer and R. K. Smith「Lubricant Additives」、Lezius-Hiles Co. (1967); M. W. Ranny、「Lubricant Additives」、Noyes Data Corp. (1973)、92 ~ 145 ページ; M. W. Ranny、「Lubricant Additives, Recent Developments」、Noyes Data Corp. (1978)、139 ~ 164 ページ; および M. W. Ranny、「Synthetic Oils and Additives for Lubricants」、Noyes Data Corp. (1980) 96 ~ 166 ページを含めた非常に多くの文献に、記述されている。これらの各文献の内容は、本明細書で参考として援用されている。

40

50

## 【0007】

分散剤 - 粘度改良剤は、一般に、機能化することにより、すなわち、炭化水素重合体骨格に極性基を付加することにより、調製される。

## 【0008】

Hayashiらの米国特許第4,670,173号は、アシル化反応生成物（これは、遊離ラジカル開始剤の存在下にて、水素化ブロック共重合体と、 $\alpha$ -オレフィン性不飽和試薬とを反応させることにより、形成した）と、第一級アミン、および必要に応じて、ポリアミンおよび一官能性酸とを反応させることにより製造した、分散剤 - 粘度改良剤としての使用に適切な組成物に関する。

## 【0009】

Chungらの米国特許第5,035,821号は、エチレン性不飽和カルボン酸部分でグラフト化したエチレン共重合体、2個またはそれ以上の第一級アミノ基を有するポリアミンまたはポリオール、および多官能性長鎖ヒドロカルビル置換ジカルボン酸またはその無水物の反応生成物から構成される、粘度指数改良剤 - 分散剤に関する。

## 【0010】

Van Zonらの米国特許第5,049,294号は、 $\alpha$ -不飽和カルボン酸と、選択的に水素化した星型重合体とを反応させ、次いで、そのように形成した生成物を、長鎖アルカン置換カルボン酸および1個～8個の窒素原子を有するC1～C18アミンおよび/または少なくとも2個の水酸基を有するアルカンポリオールまたはあらかじめ形成したそれらの生成物と反応させることにより生成した分散剤/VI改良剤に関する。

## 【0011】

Blochらの米国特許第4,517,104号は、油溶性の粘度改良性エチレン共重合体に関し、この共重合体は、エチレン性不飽和カルボン酸部分と反応されるかまたはグラフト化され、次いで、2個またはそれ以上の第一級アミノ基およびカルボン酸成分を有するポリアミンまたはあらかじめ形成したそれらの反応生成物と反応されるかまたはグラフト化されている。

## 【0012】

Gutierrezらの米国特許第4,632,769号は、油溶性の粘度改良性エチレン共重合体を記述しており、これは、エチレン性不飽和カルボン酸部分と反応されるかまたはグラフト化され、2個またはそれ以上の第一級アミノ基およびC22～C28オレフィンカルボン酸成分を有するポリアミンと反応されている。

## 【0013】

これらの各特許の内容は、本明細書中で参考として援用されている。

## 【0014】

多目的添加剤、特に粘度改良剤および分散剤に関する、以下の米国特許の開示内容は、さらに本明細書中で参考として援用されている：

2,973,344	3,488,049	3,799,877
3,278,550	3,513,095	3,842,010
3,311,558	3,563,960	3,864,098
3,312,619	3,598,738	3,864,268
3,326,804	3,615,288	3,879,304
3,403,011	3,637,610	4,033,889
3,404,091	3,652,239	4,051,048
3,445,389	3,687,849	4,234,435

米国特許第5,530,079号(Vereginaら)は、遊離ラジカル開始剤、安定な遊離ラジカル剤、少なくとも1種の重合可能なモノマー化合物、および必要に応じて、溶媒の混合物を加熱する工程を包含する重合法を開示している。

## 【0015】

米国特許第5,401,804号(Georgesら)は、遊離ラジカル開始剤、安定な遊離ラジカル剤、および少なくとも1種の重合可能なモノマーの混合物を加熱する工程

10

20

30

40

50



## 【 0 0 2 6 】

さらに他の目的は、せん断安定性および粘度測定特性を改良した潤滑剤を提供することにある。

## 【 0 0 2 7 】

さらに具体的な目的は、潤滑剤の粘度測定を改良する添加剤を提供することにある。

## 【 0 0 2 8 】

他の目的は、一部は、本発明の開示を考慮すると明らかであり、一部は、この後で明らかにする。

## 【 0 0 2 9 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の第1の局面は、(A)ポリ(ビニル芳香族)ブロックおよび(B)ポリ(ビニル芳香族-共-アクリル)ブロックを含有するブロック共重合体を調製する方法であって、必要に応じて、実質的に不活性で通常液状の有機希釈剤の存在下にて行われる以下の工程を包含する方法である：

(a)高温で、遊離ラジカル重合プロセスを用いて、少なくとも1種のビニル芳香族モノマーを含有する充填物の約5モル%~約95モル%を重合して、安定化活性重合体ブロック(A)を調製する工程、

ここで、該重合中には、安定化遊離ラジカル剤が使用され、それにより、該安定化活性重合部位を、該ポリ(ビニル芳香族)ブロック(A)の末端に保持する；

(b)ビニル芳香族モノマーおよび(a)の安定化活性重合体ブロックの混合物に、少なくとも1種のアクリルモノマー、および必要に応じて、追加のビニル芳香族モノマーを添加する工程；および

(c)さらに、遊離ラジカルプロセスを用いて、(b)の混合物を反応させて、該モノマーの共重合を起こし、それにより、ポリ(ビニル芳香族-共-アクリル)ブロック(B)を調製する工程。

## 【 0 0 3 0 】

本発明の第2の局面は、さらに、(d)前記温度を重合温度以下に低下させる工程を包含する、上記の方法である。

## 【 0 0 3 1 】

本発明の1つの実施態様として、前記遊離ラジカルプロセスが、過酸化化合物およびアゾ化合物からなる群から選択した遊離ラジカル開始剤を使用して行われ、該遊離ラジカル開始剤と前記安定化遊離ラジカル剤とのモル比が、約0.2~約2:1の範囲である。

## 【 0 0 3 2 】

本発明の1つの実施態様として、少なくとも1種のビニル芳香族モノマーを含有する前記充填物の約50モル%~約80モル%が重合して、前記安定化活性重合体ブロック(A)が調製される。

## 【 0 0 3 3 】

本発明の第3の局面は、工程(c)の後、高温で、必要に応じて、追加の遊離ラジカル開始剤と共に、以下の(e)または(f)を添加し重合させることにより、追加のブロックが組み入れられる、上記の方法である：

(e)少なくとも1種の追加のビニル芳香族モノマーであって、ここで、該追加のビニル芳香族モノマーは、ブロック(A)を生成するのに充填した組成と同じ組成を有し、ここで、該追加のブロックを調製するのに充填したモノマーの量は、第一(A)ブロックを調製するのに使用した量の約0.2倍~約5倍の範囲である、または

(f)ビニル芳香族モノマー、アクリルモノマー、およびそれらの混合物からなる群から選択した少なくとも1種のモノマーであって、ここで、該第三モノマーの組成は、工程(a)~(c)で使用したモノマーとは異なり、ここで、該追加のブロックを調製するのに充填したモノマーの重量と、前記(A)および(B)ブロックを調製するのに充填したビニル芳香族モノマーの全重量との比は、約1:5~約10:1の範囲である。

## 【 0 0 3 4 】

本発明の1つの実施態様として、強酸からなる群から選択した促進剤を使用する。

【0035】

本発明の1つの実施態様として、前記ブロック共重合体が、実質的に溶媒無しの乾燥重合体として単離され、該単離が、もしあれば、希釈剤、および揮発性未反応モノマーをストリップングすることにより、または該重合体の溶解性が乏しい溶媒に、該重合体を沈殿させることによりなされ、該溶媒が、選択的に、未反応モノマーを吸収する。

【0036】

本発明の1つの実施態様として、前記ビニル芳香族モノマーが、スチレン類からなる群から選択され、および前記アクリルモノマーが、アクリル酸、アクリル酸エステル、アクリルアミドおよびアクリロニトリルからなる群から選択され、充填したビニル芳香族モノマーの重量と充填したアクリルモノマーの重量との比が、約20:1~約1:20である。

10

【0037】

本発明の1つの実施態様として、前記安定な遊離ラジカル剤が、フェノキシラジカルまたはニトロキシラジカルである。

【0038】

本発明の1つの実施態様として、前記ニトロキシラジカルが、2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒドロキシ-1-ピペリジニルオキシおよびそれらのエステルおよびエーテルからなる群から選択される。

【0039】

本発明の1つの実施態様として、前記(A)ブロックが、前記(B)ブロックを調製する前記反応前に、その上の前記活性重合部位を保持しつつ、単離される。

20

【0040】

本発明の1つの実施態様として、前記重合体の前記(B)ブロックを調製する前記重合が、追加の遊離ラジカル開始剤を用いて行われる。

【0041】

本発明の1つの実施態様として、前記重合が、約1,000~約500,000の重量平均分子量を有するブロック共重合体を得るために行われる。

【0042】

本発明の第4の局面は、以上の方法により調製したブロック共重合体である。

30

【0043】

本発明の第5の局面は、約5重量%~約95重量%の前記ブロック共重合体、および約95重量%~約5重量%の通常液状の有機希釈剤を含有する、潤滑油組成物を調製するための添加剤濃縮物である。

【0044】

本発明の第6の局面は、主要量の潤滑粘性のあるオイル、および少量の前記ブロック共重合体を含有する潤滑油組成物である。

【0045】

本発明の第7の局面は、主要量の潤滑粘性のあるオイル、および少量の前記添加剤濃縮物を含有する潤滑油組成物である。

40

【0046】

【発明の実施の形態】

ここで使用する「炭化水素」、「ヒドロカルビル」または「炭化水素ベースの」との用語は、記述の基が、本発明の文脈内で、主として炭化水素的な性質を有することを意味する。これらには、事実上、純粋な炭化水素である基(すなわち、これらは、炭素および水素だけを含有する)が挙げられる。これらはまた、主として、基の炭化水素的な性質を変化させない置換基または原子を含有する基を包含し得る。これらの置換基には、ハロ、アルコキシ、ニトロなどが包含され得る。これらの基はまた、ヘテロ原子を含有し得る。適当なヘテロ原子は、当業者に明らかであり、例えば、イオウ、窒素および酸素を包含する。従って、これらの基は、本発明の文脈内では、主として炭化水素的な性質を保持してい

50

るものの、鎖または環の中に存在する炭素以外の原子を含有し得るが、その他は炭素原子で構成されているが、但し、それらは、本発明の方法または生成物の反応性および用途に悪影響を与えない。

【0047】

一般に、この炭化水素基または炭化水素ベースの基では、各10個の炭素原子に対し、約3個以下の非炭化水素置換基またはヘテロ原子、好ましくは、1個以下の非炭化水素置換基またはヘテロ原子が存在する。最も好ましくは、これらの基は、事実上、純粋な炭化水素であり、すなわち、本質的に、炭素および水素以外の原子を含有しない。

【0048】

本明細書および請求の範囲を通じて、「油性」または「油分散可能な」との表現が用いられる。「油性」または「油分散可能な」とは、潤滑粘性のあるオイルに溶解させるか、分散させるかまたは懸濁させることにより、所望レベルの活性または性能を提供するのに必要な量を混合できることを意味する。通常、このことは、潤滑油に、少なくとも約0.001重量%の物質を混合できることを意味する。「油性」または「油分散可能な」との用語、特に、「安定に分散可能な」との用語のさらに詳しい論述に関しては、米国特許第4,320,019号を参照せよ。この特許の内容は、このことに関連した教示について、本明細書中で参考として援用されている。

10

【0049】

本明細書および請求の範囲を通じて、「低級の」との表現が使用されている。種々の基を記述するために本明細書中で使用する「低級の」との表現は、7個以下の炭素原子、多くの場合、4個以下の炭素原子、しばしば、1個または2個の炭素原子を含有する基を意味するように意図している。

20

【0050】

本明細書および添付の請求の範囲で用いられるように、単数形はまた、文脈で他に明らかに指示されていなければ、複数も包含することに注目すべきである。それゆえ、単数形「a」、「an」および「the」は、複数を包含する。例えば、「a monomer」には、同じタイプのモノマーの混合物を含む。他の例として、単数形「monomer」は、文脈で他に明らかに指示されていなければ、単数および複数の両方を含むことを意図している。

【0051】

本発明の文脈では、「共重合体」との用語は、2種またはそれ以上の異なるモノマーから誘導した重合体を意味する。それゆえ、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸 $C_{9-11}$ およびメタクリル酸 $C_{12-18}$ の混合物から誘導した重合体、または2個またはそれ以上の別個のブロックを有する重合体は、本明細書中で定義した共重合体である。本発明の共重合体はまた、窒素含有モノマーから誘導した単位を含有する。

30

【0052】

「実質的に不活性な」との表現は、希釈剤に関連して使用される。本文脈で使用される時、「実質的に不活性な」とは、この希釈剤が、本発明の任意の反応物または組成物に関して、実質的に不活性であること、すなわち、それが、通常の状態下にて、任意の反応物または組成物とのいずれの重大な反応も受けただけでなく、本発明のいずれの反応または組成物も妨害しないことを意味する。

40

【0053】

粘度指数（これはまた、VIと略される）との表現は、本明細書中で、しばしば使用される。粘度指数とは、一定温度範囲内における粘度変化の程度を示す経験的な数値である。高いVIは、温度に伴う比較的小さい粘度変化を示すオイルを意味する。

ビニル芳香族モノマー

本発明では、これらのモノマーの1種は、ビニル置換芳香族化合物である。

【0054】

このビニル置換芳香族物質は、一般に、8個～約20個の炭素原子、好ましくは、8個～12個の炭素原子、最も好ましくは、8個または9個の炭素原子を含有する。例えば、

50

イオウ、酸素または窒素環ヘテロ原子を有する複素環化合物（例えば、ビニルピリジン）は、考慮される。

【0055】

ビニル置換芳香族物質の例には、ビニルアントラセン、ビニルナフタレンおよびビニルベンゼン（スチレン類 - 置換スチレンを含めて）が挙げられる。置換スチレンには、環上またはビニル基上に置換基を有するスチレンが挙げられる。このような置換基には、ハロ、アミノ、アルコキシ、カルボキシ、ヒドロキシ、スルホニル、ヒドロカルビル（ここで、このヒドロカルビル基は、1個～約12個の炭素原子を有する）、および他の置換基が挙げられる。スチレン類の例には、スチレン、 $\alpha$ -低級アルキル置換スチレン（例えば、 $\alpha$ -メチルスチレンおよび  $\beta$ -エチルスチレン）、環置換基、好ましくは低級アルキル環置換基を有するスチレン（例えば、オルト-メチルスチレン、メタ-メチルスチレン、パラ-メチルスチレンおよびパラ-第三級-ブチルスチレン、ビニルベンゼンスルホン酸、およびパラ-低級アルコキシスチレン）が包含される。2種またはそれ以上のビニル芳香族モノマーの混合物は、使用できる。スチレンが好ましい。

10

アクリルモノマー

本明細書で使用される「アクリルモノマー」との用語には、アクリル酸、アクリル酸エステル、アクリルアミド、およびアクリロニトリルおよび対応するアルカクリル化合物、特に、メタクリル化合物、とりわけ、メタクリル酸アルキル、メタクリルアミドおよびメタクリロニトリルが挙げられる。アクリル酸エステルは、典型的には、そのエステル基中に、2個～約50個の炭素原子を含有し、このエステル基は、カルボニル炭素原子を含む。しばしば、これらのエステル基は、低級アルキルエステルであり、ここで、「低級アルキル」との表現は、7個より少ない炭素原子、好ましくは、1個～約4個の炭素原子を有するアルキル基を意味する。他の好ましい実施態様では、このエステル基は、2個～約30個の炭素原子、好ましくは、約9個～約23個の炭素原子、しばしば、約8個～約18個の炭素原子を含有する。特に好ましい実施態様では、このエステル基は、例えば、約9個～約11個の炭素原子または約13個～約16個の炭素原子を有するアルキル基の混合物を含有する。

20

【0056】

有用なアクリルモノマーの例には、アクリル酸、メタクリル酸、それらのエステル（低級アルキルエステル、脂肪エステルおよび混合エステル（例えば、 $C_{8-10}$ アルキルエステルおよび  $C_{12-15}$ アルキルエステル）を含めて）、アクリルアミド、メタクリルアミド、およびN-およびN,N-置換アクリルアミドおよび対応するメタクリルアミド、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルが包含される。

30

【0057】

また、「アクリル」モノマーには、 $\alpha,\beta$ -不飽和ポリカルボン酸モノマー（例えば、マレイン酸、それらのエステル、それらのアミド、アミジン酸およびそれらのエステル、および対応するフマル酸化合物）が挙げられる。

安定な遊離ラジカル剤

安定な遊離ラジカル剤は、公知である。適当な安定な遊離ラジカル剤には、フェノキシラジカルおよびニトロキシラジカルが挙げられる。フェノキシラジカルの例には、2位置および6位置で、かさばった基（例えば、第三級アルキル（例えば、第三級ブチル）、フェニルまたはジメチルベンゼン）で置換し、必要に応じて、4位置にて、アルキル基、アルコキシ基、アリール基またはアリールオキシ基により、またはヘテロ原子（例えば、S、NまたはO）含有基（例えば、ジメチルアミノ基またはジフェニルアミノ基）により置換したフェノキシラジカル、および例えば、4位置で架橋した2個またはそれ以上のこのような芳香環を含有する物質が挙げられる。このようなフェノキシラジカルのチオフェノキシラジカル類似物もまた、考慮される。典型的な安定なニトロキシ基には、一般式  $R_1R_2N-O\cdot$  を有するものがあり、ここで、 $R_1$ および $R_2$ は、第三級アルキル基であるか、または $R_1$ および $R_2$ は、N原子と一緒に、好ましくは、このN原子に対して位置に第三級分枝を有する環構造を形成する。ヒンダードニトロキシラジカルの例には、

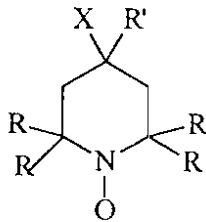
40

50

2, 2, 5, 5 - テトラアルキルピロリジノキシルラジカルだけでなく、5員環の複素環が脂環族環または芳香環に縮合したもの、ヒンダード脂肪族ジアルキルアミノキシルおよびイミノキシル基（例えば、 $(R_3C)_2N-O\cdot$  および  $R_2C=N-O\cdot$ ）、ジアリールアミノキシルおよびアリール - アルキルアミノキシルラジカル（例えば、アルキルジフェニルアミンに由来のニトロキシルラジカル、 $(R-Ar)_2N-O\cdot$ 、単量体形状および重合体形状でのジヒドロキノリン光安定剤およびオゾン劣化防止剤（Ciba-Geigyから入手できる）のニトロキシル誘導体）、およびジベンゾ複素環（例えば、フェノチアジンおよびフェノキサジン）から誘導したニトロキシルラジカルが包含される。特定の好ましい例には、2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 1 - ピペリジニルオキシがあり、これは、Aldrich Chemical Companyから、TEMPO™の商品名で入手できる。この物質は、以下の一般式の物質の代表的なものであると分かっている：

【0058】

【化2】



【0059】

ここで、各Rは、独立して、アルキルまたはアリールであり、R'は、水素、アルキルまたはアリールであり、Xは、水素、アルキル、アリール、アルコキシ、カルボアルコキシ、カルボキシアルキル、カルボキサミド - ( $-NHC(O)-$  低級アルキル)、またはクロロであり、ここで、R'は存在せず、そしてXは、=Oまたは=Sである。それらのエステルおよびエーテルもまた、考慮される。

【0060】

ヒンダードアミン安定剤は、Polymer Stabilization and Degradation、P. P. Klemchuk編、American Chemical Society、Symposium Series 280、1985、55~97ページに、詳細に記述されている。これらの物質は、ニトロシルラジカルと構造的に密接に関連しており、公知の手段により、それに転化できる。従って、上で挙げた文献の56、58、61、91、92、94、95および97ページで特に例示したヒンダードアミンの構造は、種々の安定なニトロシルラジカルの特徴的な構造の例示として取り上げることができる。

【0061】

この第一ブロックの重合で使用される安定な遊離ラジカル剤の量は、典型的には、モノマー1モルあたり、0.001~0.01モルであり、重合体の分子量については、10,000~100,000の範囲である。具体的な量は、当業者により容易に決定でき、そして適当に調整できる。

#### 遊離ラジカル開始剤

遊離ラジカル開始剤には、熱的に分解して遊離ラジカルを与えるペルオキシ化合物、過酸化物、ヒドロペルオキシドおよびアゾ化合物がある。

【0062】

遊離ラジカル発生試薬は、当業者に周知である。例には、過酸化ベンゾイル、過安息香酸t-ブチル、メタクロロ過安息香酸t-ブチル、過酸化t-ブチル、sec-ブチルペルオキシジカーボネート、アゾビスイソブチロニトリルなどが包含される。遊離ラジカル発生試薬（これはまた、遊離ラジカル開始剤としても知られている）の非常に多くの例は、Floryによる、またBoveyおよびWinslowによる、上記関連教科書にお

10

20

30

40

50

いて、述べられている。遊離ラジカル開始剤の広範囲にわたるリストは、J. BrandrupおよびE. H. Immergut編の「Polymer Handbook」、2版、John Wiley and Sons、New York (1975)、II-1からII-4までのページに見られる。好ましい遊離ラジカル発生試薬には、過酸化t-ブチル、t-ブチルヒドロペルオキシド、過酸化t-アミル、過酸化クミル、t-ブチルペルオクトエート、m-クロロ過安息香酸t-ブチルおよびアゾビスイソバレロニトリルが挙げられる。

#### 【0063】

この遊離ラジカル開始剤は、一般に、この反応物の全重量を基準にして、0.01~約10重量%の量で、用いられる。好ましくは、この開始剤は、約0.05~約1重量%で用いられる。遊離ラジカル開始剤と、安定な遊離ラジカル剤とのモル比は、約0.2~約2:1、好ましくは、約0.8:1~約1.2:1、多くの場合、約1.1~1.2:1、しばしば、0.8~0.9:1である。

10

#### 【0064】

この反応は、通常、約80と約200の間の範囲の温度、好ましくは、約130と約170の間の範囲の温度で、行われる。反応温度を決定する要件には、特定温度における、その系の反応性、およびこの開始剤の半減期が挙げられる。

#### 【0065】

遊離ラジカル発生剤の選択は、重要な要件であり得る。例えば、反応が、溶媒（例えば、炭化水素油）を用いて行われるとき、このモノマーのこのオイル希釈剤へのグラフト化が起こり得る。開始剤の選択は、このモノマーのこのオイル希釈剤へのグラフト化に影響することが認められている。この希釈剤にグラフト化するモノマーの量を低減すると、通常、この重合体ブロックに組み入れられるモノマーの量が増加する。

20

#### 促進剤

この疎水性ブロックの重合をさらに促進するために、この重合は、重合速度を高めるのに適当な量（すなわち、触媒量）の強酸または酸アミン塩の存在下にて、行うことができる。このような酸は、通常、4未満、好ましくは、2.5未満、さらに好ましくは、2未満の $pK_a$ （水中で測定した）を有する。この酸またはアミン塩の好ましい量は、この反応媒体のpHを4~5に低下させるのに十分な量である。他に述べられていなければ、有機酸の量と、立体障害のある安定なフリーラジカルの量との比は、好ましくは、重量基準で、約1:1~約1:20、しばしば、約1:11である。有機酸または無機酸のいずれかが使用でき、例えば、鉱酸、スルホン酸、酸性粘土、有機スルホン酸、カルボン酸、これらの酸のいずれかの酸性塩、および亜硫酸および硫酸のモノエステルがある。好ましい酸には、カルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸およびリン酸がある。過去にうまく使用されているこのような酸の1つには、ショウノウスルホン酸がある。例えば、米国特許第5,401,804号を参照せよ。他の適当な酸には、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸、スルホン酸官能化樹脂、2-フルオロ-1-メチルピリジニウムp-トルエンスルホネート、トリフルオロメタンスルホン酸、3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸およびピリジニウムp-トルエンスルホネートが挙げられる。

30

#### 【0066】

これらのブロックの重合用媒体は、特に重要ではなく、重合が起こり得るような任意の媒体であり得る。他方、重合は、実質的に媒体または溶媒なしで、すなわち、純粋な状態で起こり得る。好ましくは、この媒体は、これらの反応物が溶解性のもの、しばしば、実質的に不活性で通常液状の有機希釈剤である。例には、比較的、高濃度のモノマーが維持できるように、好ましくは、比較的少量のアルキル芳香族物質が包含される。ラジカル条件下にて、水素原子を容易に移動する溶媒は、好ましくは、避けられる。このような代替溶媒を使用するならば、それは、例えば、濾過、非溶媒への沈殿、またはこの媒体の蒸発により、最初に形成したブロックを分離できるものであるべきである。それゆえ、この第一ブロックは、その上の活性重合部位を保持しつつ、この第二ブロックを調製する次の反応前に、単離できる。この活性重合部位の保持は、特徴的であり、この安定なフリーラジ

40

50

カル開始剤を使用する利点である。この活性重合部位を保持する際の最良の結果を得るためには、特に、高温にて、水素原子移動剤の存在下でのこの重合体の処理は、避けるべきである。

【0067】

他方、次のブロックを調製する方法は、前のブロックの単離なしで行うことができる。

【0068】

この第二ブロックを調製するためのモノマーの重合は、追加のフリーラジカル開始剤および/または促進剤を使用するかまたは使用しないかいずれかで、達成できる。特に、適当な速度で、この第二ブロックの重合を進行させるためには、しばしば、追加の促進剤または開始剤が有益であり、時には、必要である。

【0069】

このA - Bブロック共重合体を調製する方法では、ビニル芳香族モノマーとアクリルモノマーとの重量比は、典型的には、約20 : 1 ~ 約1 : 20の範囲、好ましくは、約5 : 1 ~ 約1 : 10の範囲、最も好ましくは、約35 : 65 ~ 約65 : 35の範囲である。

【0070】

本発明の方法では、少なくとも1種のビニル芳香族モノマーを含有する充填物の約5モル% ~ 約95モル%、好ましくは、約50モル% ~ 約80モル%が重合されて、この安定化活性重合体ブロック(A)が調製される。A - ブロック重合体および未反応ビニル芳香族モノマーの混合物には、次いで、少なくとも1種のアクリルモノマー、および必要に応じて、追加のビニル芳香族モノマー(これは、さらに反応されて、(ビニル芳香族 - 共 - アクリレート)ブロック(B)を形成する)が添加される。必要に応じて、追加のフリーラジカル開始剤および/または促進剤が使用できる。

【0071】

この重合過程は、(d)その温度をモノマーの重合温度以下に低下させることにより、停止できる。このブロック共重合体は、次いで、もしあれば、希釈剤、および揮発性未反応モノマーをストリッピングすることにより、または該重合体の溶解性が乏しい溶媒(この溶媒は、選択的に、未反応モノマーを吸収する)から該重合体を沈殿させることにより、後処理され、そして実質的に溶媒を含まない乾燥重合体として単離される。

【0072】

本発明の重合体には、追加ブロックを含入させてもよい。

【0073】

1実施態様では、この追加ブロックは、この第一ブロックであるブロック(A)を生成するのに使用した同じビニル芳香族モノマーから構成される。この追加ブロックは、(e)工程(c)後、高温で、少なくとも1種の追加のビニル芳香族モノマー(該追加のビニル芳香族モノマーは、ブロック(A)を生成するために充填したのと同じ組成を有する)を添加して重合させることにより、含入される。この実施態様では、この追加ブロックを生成するために充填するモノマーの量は、最初の(A)ブロックを調製するために使用したものの約0.2倍 ~ 約5倍の範囲である。この追加モノマーは、必要に応じて、この(B)ブロックの調製と同じ様式で、追加のフリーラジカル開始剤と共に充填され、そして重合される。得られた重合体は、A - B - Aトリブロック重合体である。

【0074】

他の実施態様では、この追加ブロックは、ビニル芳香族モノマー、アクリルモノマー、およびそれらの混合物からなる群から選択したモノマーから構成され、ここで、第三モノマーの組成は、(A)および(B)ブロックを生成するのに使用したのとは異なる。この追加ブロックは、(f)工程(c)後、高温で、ビニル芳香族モノマー、アクリルモノマー、およびそれらの混合物からなる群から選択した少なくとも1種のモノマーを添加して重合させることにより、含入され、ここで、この第三モノマーの組成は、工程(a) ~ (c)で使用したモノマーとは異なる。これらの追加モノマーは、必要に応じて、追加のフリーラジカル開始剤と共に充填され、そして重合される。得られた重合体は、A - B - Cトリブロック重合体である。この追加ブロックを調製するために充填したモノマーと、

10

20

30

40

50

(A) および (B) ブロックを調製するために充填したビニル芳香族モノマーの全重量との重量比は、約 1 : 5 ~ 約 10 : 1 の範囲である。

【0075】

好ましい実施態様では、このビニル芳香族モノマーは、スチレン、 $\alpha$ -低級アルキル置換スチレン、ビニルベンゼンスルホン酸、および  $C_{1-4}$  アルキル環置換基を有するスチレンの少なくとも 1 種を含有するスチレン類からなる群から選択され、このアクリルモノマーは、アクリル酸、アクリル酸エステル（好ましくは、そのエステル基中に 2 個 ~ 約 50 個の炭素原子を含有するもの）、アクリルアミドおよびアクリロニトリルからなる群から選択される。このスチレン類が、スチレンを含有し、そしてこのアクリルモノマーが、少なくとも 1 種のメタクリル酸エステル、特に、そのエステル基中に 9 個 ~ 約 23 個の炭素原子を含有する脂肪族エステルを含有する場合は、特に好ましい。

10

【0076】

本発明の方法は、約 1,000 から、多くの場合、約 3,000 から、さらに多くの場合、約 5,000 から、約 500,000 まで、しばしば、約 10,000 から約 250,000 まで、頻繁には、約 25,000 まで、さらに頻繁には、約 3,000 から約 25,000 まで、しばしば、約 15,000 までの範囲の重量平均分子量 (Mw) を有する共重合体を提供するために、行われる。他の実施態様では、得られたブロック共重合体は、約 5,000 から約 250,000 まで、しばしば、約 150,000 まで、頻繁には、約 100,000 までの重量平均分子量を有する。

【0077】

20

この重合体の分子量は、個々のブロックの分子量の総計である。好ましい実施態様では、この A - ブロックの Mw は、約 4,000 ~ 約 80,000 の範囲であり、この B - ブロックの Mw は、約 4,000 ~ 約 80,000 の範囲である。好ましい A : B の重量比は、1 : 1 から 2 : 1 まで、好ましくは、約 1.5 : 1 までである。この B ブロックおよび第三ブロックの分子量は、この重合体の全分子量から、この A ブロックの分子量を差し引くか、または 2 個より多いブロックを含有する重合体については、先に調製したブロックの全分子量を差し引くことにより、決定される。

【0078】

この上で述べたように、本発明のブロック共重合体は、第三ブロックを含有できる。このブロック共重合体が、トリブロック共重合体のとき、この第三ブロックの分子量は、典型的には、約 4,000 ~ 約 80,000 の範囲である。

30

【0079】

重合体の特定の分子量は、頻繁には、意図した用途に支配される。本発明の共重合体については、この重合体が、ギア潤滑剤での使用を意図しているとき、各ブロックに対する好ましい重量平均分子量 (Mw) は、約 5,000 から約 20,000 まで、好ましくは、約 12,000 までの範囲であり、好ましい A - ブロックと B - ブロックとの Mw 比は、約 1 ~ 1.4 : 1 である。油圧作動油および自動変速機流体で使用するためには、典型的な分子量は、約 10,000 から約 30,000 まで、好ましくは、約 20,000 までの範囲である。エンジン油（例えば、ガソリン乗用車のエンジン）および重作業用ディーゼルエンジンには、各ブロックの分子量は、頻繁には、約 40,000 から約 100,000 まで、しばしば、約 80,000 までの範囲である。

40

【0080】

重合体の分子量は、文献に記載の周知方法を用いて、測定される。分子量を測定する方法の例には、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) (また、サイズ排除クロマトグラフィーとして知られている)、光散乱および蒸気相浸透法 (VPO) がある。GPC 法は、試料と比較する標準物質を使用する。最良の結果を得るためには、試料と化学的に類似した標準を使用する。例えば、ポリスチレン重合体に対しては、好ましくは、類似の分子量のポリスチレン標準を使用する。標準が試料と異なるとき、一般に、関連重合体の相対分子量が決定できる。例えば、ポリスチレン標準を用いると、一連のポリメタクリレートの相対的な (絶対的ではない) 分子量が決定できる。これらの方法および他の

50

方法は、以下を含めた多数の文献に記述されている：

P. J. Flory, 「Principles of Polymer Chemistry」Cornell University Press (1953)、第VI章、266～316ページ；および

「Macromolecules, an Introduction to Polymer Science」、F. A. BoveyおよびF. H. Winslow、編者、Academic Press (1979)、296～312ページ；および  
W. W. Yau、J. J. KirklandおよびD. D. Bly、「Modern Size Exclusion Liquid Chromatography」、John Wiley and Sons、New York、1979。

【0081】

#### 【実施例】

以下の実施例は、本発明のいくつかの組成物だけでなく、それらを調製する方を例示することを意図している。以下の実施例での部は、他に指示がなければ、重量部である。示した量は、時には、重量部 (pbw) または容量部 (pbv) として、明白に示されている。重量部と容量部との間の関係は、グラムとミリリットルとである。温度は、摂氏 ( ) である。濾過は、ケイソウ土濾過助剤を使用する。分子量および多分散性 (PDI) 値は、GPCを用いて決定される。いくつかの実施例では、転化率の範囲は、処理中に決定される。転化率は、その反応混合物からのアリコートを取り出し、このアリコートからメタノールを用いて重合体を沈殿させ、そして重合体に転化したモノマーの%を計算することにより、決定される。これらの製造過程の試料の分子量値は、タンデム、Jordi-Gel Mixed Bed, Catalog # 15005の2個の500 mm x 10 mmカラム、およびJordi-Gel 500 (これらは、Jordi Associates, Bellingham MA, USAにより提供される) を使用して、ポリスチレン標準で、GPCを用いて、得られる。これらの実施例の生成物に対する値は、タンデムにて、Polymer Laboratories Inc. (Amherst, MA, USA) から得た4個の300 mm x 7.5 mmのカラム (これは、3個のPLgel混合床C; 5 μm, catalog # 1110-6500カラムおよび1個のPLgel 100, catalog # 1210-6120カラムからなる) を用いて、ポリスチレン標準で、GPCを用いて生成する。

【0082】

#### 実施例 1

##### A部

攪拌機、熱電対、N<sub>2</sub>注入口および冷却器を備えた1リットルの樹脂製やかんに、スチレン150部、TEMPO (0.78部)、過酸化ベンゾイル1.01部およびショウノウスルホン酸0.6部を充填し、そしてN<sub>2</sub>流を用いて、攪拌しながら、2.25時間にわたって、130℃まで加熱する。GPC分析用にアリコートを取り出し、そして単離し、これは、ポリスチレンへの転化率 (ポリスチレン標準) 60～70%および29,526のMwを示す。この温度を110℃まで低下させ、この温度を70℃まで下げながら、メタクリル酸 C<sub>12-15</sub>アルキルエステル 150部を添加する。このバッチ温度を、攪拌しつつ、130℃まで上げ、そして4.5時間保持する。この混合物を80℃まで冷却し、そして攪拌しながら、トルエン600 mlを添加する。この溶液を室温まで冷却し戻し、そしてメタノール4500容量部に沈殿させる。このメタノールスラリーを焼結ガラスフリットで濾過し、固形物を集め、室温で真空乾燥して、Mw = 47,343、Mn = 29,179およびPDI = 1.62の生成物215部を得る。

##### B部

本実施例のA部の生成物35部、90ニュートラル鉱油 (Esso) 50部および40ニュートラル水素化処理ナフテン油 (Cross L-40, Cross Oil Co.) 15部を含有させて、配合物を作成する。

【0083】

実施例 2

攪拌機、熱電対、N<sub>2</sub>注入口および冷却器を備えた1リットルの樹脂製やかんに、スチレン150部、TEMPO(0.7部)、過酸化ベンゾイル1.01部およびショウノウスルホン酸0.6部を充填し、そしてN<sub>2</sub>流を用いて、攪拌しながら、1.75時間にわたって、130 まで加熱する。GPC分析用にアリコートを取り出し、そして単離し、これは、27,132のMw(ポリスチレン標準)を有するポリスチレン重合体を示す。この混合物を70 まで冷却し、この反応混合物に、メタクリル酸C<sub>12-15</sub>アルキルエステル150部を添加し、そして1時間にわたって、130 まで加熱し、その時点で、この混合物は、依然として、粘稠ではない。第二部分のショウノウスルホン酸(0.6部)を添加し、この混合物を130 で2時間攪拌し、その時点で、この混合物は、非常に粘稠になる。次いで、この混合物を100 未満まで冷却し、攪拌しながら、500容量部のトルエンを添加する。この溶液を室温まで冷却し戻し、そしてメタノール4500容量部に沈殿させる。このメタノールスラリーを焼結ガラスフリットで濾過し、集めた固形物を室温で真空乾燥して、GPCのMw = 65,328、Mn = 38,585およびPDI = 1.69の固体重合体225部を得る。

10

【0084】

実施例 3

樹脂製やかんに、スチレン210部、TEMPO(3.3部)および過酸化ベンゾイル5.6部を充填する。これらの物質を、N<sub>2</sub>下にて、ゆっくりと攪拌しながら、130 まで加熱し、続いて、ショウノウスルホン酸0.8部を添加し、その温度を3.8時間維持し、アリコートを定期的に取り出し、それらのアリコートをメタノールから沈殿し、その転化率を決定すると、以下が得られる：

20

時間	転化率%	Mn	Mw	PDI
2時間	48			
3時間	62			
3.5時間	70	5,167	8,949	1.73

3.8時間後、メタクリル酸C<sub>12-15</sub>アルキルエステル190部およびショウノウスルホン酸0.8部を充填し、続いて、130 で3時間加熱する。このバッチをトルエン400部と混合し、次いで、この混合物を冷却しながら、0.2時間攪拌する。このトルエン混合物をメタノール4000容量部から沈殿させ、濾過により分離し、その重合体を真空乾燥する。乾燥した重合体は、Mn = 15,724、Mw = 21,369およびPDI = 1.36を有する。

30

【0085】

実施例 4

スチレン210部、TEMPO(4.7部)、過酸化ベンゾイル8部およびショウノウスルホン酸0.8部を使用して、スチレンブロックを調製するための実施例3の方法に従う。時間ごとの転化率は、以下の表に示す：

時間	転化率%	Mn	Mw	PDI
2時間	40			
3時間	45			
4時間	60			
5時間	60			
5.5時間	66			
6.75時間	70	4,569	6,913	1.51

40

6.75時間後、メタクリル酸C<sub>12-15</sub>アルキルエステル190部およびショウノウスルホン酸0.8部を添加し、これらの物質を130 で4.5時間加熱する。この時点で、過酸化t-ブチル0.08部を添加し、続いて、さらに3時間加熱する。それぞれ、5.5時間および6.5時間後、過酸化t-ブチル0.08部を添加する。これらの物質をトルエン300容量部で希釈し、そしてメタノール3000容量部に沈殿させ、そして乾燥する。乾燥した重合体は、Mn = 9,204、Mw = 11,968、PDI = 1.30

50

を有する。

【0086】

実施例5

樹脂製やかんに、スチレン50部、TEMPO(0.78部)、および過酸化ベンゾイル1.35部およびシオウノウスルホン酸0.3部を充填する。これらの物質を、油浴中にて、133で3.25時間加熱し、その時点で、その転化率は、73%である。この時点で、この重合体は、 $M_n = 6,620$ 、 $M_w = 11,424$ 、および $PDI = 1.73$ を有する。この時点で、メタクリル酸 $C_{12-15}$ アルキルエステル40部を添加し、その温度を1時間維持し、シオウノウスルホン酸0.3部および過酸化t-ブチル0.08部を添加する。この温度を140まで上げ、そして1時間および2時間の後、過酸化t-ブチルの0.08部部分を添加しつつ、3時間維持する。これらの物質をトルエン30容量部で希釈し、次いで、この重合体をメタノール1000容量部に沈殿させる。乾燥した重合体は、 $M_n = 17,098$ 、 $M_w = 24,679$ および $PDI = 1.44$ を有する。

10

【0087】

実施例6

樹脂製やかんに、スチレン200部、TEMPO(0.417部)、過酸化ベンゾイル0.54部、およびシオウノウスルホン酸0.8部を充填する。これらの物質を130で4時間加熱する。この時点で、この重合体は、 $M_n = 19,400$ 、 $M_w = 59,656$ 、および $PDI = 3.1$ を有する。メタクリル酸 $C_{12-15}$ アルキルエステル175部およびシオウノウスルホン酸0.8部の混合物を添加する。130で1時間加熱した後、この粘稠な混合物をキシレン25容量部で希釈し、さらに、0.5時間後、次いで、0.25時間後、キシレン25容量部で希釈する。この温度での全時間2時間後、このバッチを、トルエン400容量部の添加により、冷却する。この混合物のうち、300部を、メタノール1000容量部で希釈して、この重合体を沈殿させ、 $M_n = 55,122$ 、 $M_w = 137,241$ 、および $PDI = 2.49$ を有する白色粉末100部を得る。

20

【0088】

参考例7

スチレン75部、TEMPO(1.17部)、および過酸化ベンゾイル1.81部を充填した樹脂製やかんを、 $N_2$ 下にて、130まで加熱し、そこに、シオウノウスルホン酸0.15部を添加し、続いて、7時間加熱して、以下のような転化率%対時間を得る：

30

時間	転化率%	$M_n$	$M_w$	$PDI$
2時間	3			
3時間	13.5			
4時間	27	5,167	8,949	1.73
6時間	50			
7時間	64	4,091	6,358	1.55

7時間の加熱後、このバッチをトルエンで希釈し、そしてメタノールに沈殿させる。次いで、この重合体を乾燥する。生成物は、 $M_n = 6,264$ 、 $M_w = 7,614$ および $PDI = 1.22$ を有する

40

実施例8

A部  
過酸化ベンゾイル2.02部を使用すること以外は、参考例7の方法に従って、以下を得る：

時間	転化率%	$M_n$	$M_w$	$PDI$
2時間	36			
3時間	46			
4時間	58			
6時間	72			
7時間	73	4,684	7,919	1.69

タンデムでの、4個のPolymer Laboratoriesカラムを使用して、

50

$M_n = 7,520$ 、 $M_w = 9,377$ および $PDI = 1.25$ を得る。

#### B部

樹脂製ケトルに、本実施例のA部の生成物31部、スチレン11部、およびメタクリル酸C<sub>12-15</sub>アルキルエステル38部を充填し、これを、次いで、N<sub>2</sub>下にて、130 まで加熱し、そこに、ショウノウスルホン酸0.16部を添加し、続いて、130 に維持しつつ、7時間加熱する。このバッチをトルエン130容量部で希釈し、そしてメタノールおよびプロパノールの2:1混合物1400容量部に沈殿させる。Polymer Laboratoriesカラムを使用すると、 $M_n = 13,924$ 、 $M_w = 17,496$ および $PDI = 1.26$ となる。

【0089】

#### 実施例9

スチレン210部、TEMPO(2.08部)、2-フルオロ-1-メチルピリジニウム-p-トルエンスルホネート0.95部、および過酸化ベンゾイル2.96部を充填した樹脂製ケトルを、N<sub>2</sub>下にて、135 まで加熱し、続いて、5.25時間加熱して、以下のような転化率%対時間を得る：

時間	転化率%	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	PDI
2時間	27			
3時間	49			
4時間	57			
5時間	67			
5.25時間	74	8,235	16,387	1.99

このバッチに、ショウノウスルホン酸0.8部およびメタクリル酸C<sub>12-15</sub>アルキルエステル190部を添加し、続いて、135 で2時間攪拌する。このバッチをトルエン400部で希釈し、0.2時間攪拌し、次いで、5倍容量のメタノールおよびプロパノールの2:1混合物に沈殿させる。この沈殿物をイソプロパノールで洗浄し、次いで、メタノールで洗浄し、そして真空中で乾燥する。Polymer Laboratoriesカラムを使用すると、 $M_n = 22,373$ 、 $M_w = 35,518$ および $PDI = 1.40$ となる。

#### 潤滑粘性のあるオイル

本発明の潤滑組成物および方法は、潤滑粘性のあるオイルを使用し、これには、天然または合成の潤滑油およびそれらの混合物が含まれる。鉱油および合成油（特に、ポリアルファオレフィン油およびポリエステル油）は、しばしば、用いられる。

【0090】

天然油には、動物油および植物油（例えば、ヒマシ油、ラード油および他の植物酸エステル）だけでなく、鉱物性の潤滑油（例えば、液状の石油オイル、およびパラフィンタイプ、ナフテンタイプまたは混合パラフィン-ナフテンタイプであって、かつ溶媒処理された鉱物性潤滑油または酸処理された鉱物性潤滑油）が包含される。水素化処理油または水素化分解油は、有用な潤滑粘性のあるオイルの範囲内に含まれる。水素化処理ナフテン油は、周知である。コールまたはシェール由来の潤滑粘性のある油もまた有用である。

【0091】

合成の潤滑油には、以下の炭化水素油および八口置換炭化水素油が包含される。この炭化水素油および八口置換炭化水素油には、例えば、重合されたオレフィンおよびインターポリマー化されたオレフィンなど、およびそれらの混合物、アルキルベンゼン、ジフェニルアルカン、ポリフェニル（例えば、ビフェニル、ターフェニル、アルキル化されたポリフェニルなど）；アルキル化されたジフェニルエーテルおよびアルキル化されたジフェニルスルフィドおよびそれらの誘導体、それらのアナログおよびホモログなどがある。

【0092】

アルキレンオキシド重合体およびインターポリマーおよびそれらの誘導体、および末端水酸基が、エステル化、エーテル化などにより修飾されたものは、使用できる公知の合成潤滑油の他のクラスを構成する。

10

20

30

40

50

## 【0093】

使用できる合成潤滑油の他の適当なクラスには、ジカルボン酸のエステル、および $C_5$ ~ $C_{12}$ モノカルボン酸およびポリオールまたはポリエーテルポリオールから製造したものが包含される。

## 【0094】

他の合成潤滑油には、リン含有酸の液状エステル、重合体テトラヒドロフラン、アルキル化ジフェニルオキシドなどが挙げられる。

## 【0095】

未精製油、精製油および再精製油（これは、上で開示のタイプの天然油または合成油のいずれかである；これは、これらのいずれかの2種またはそれ以上の混合物であってもよい）は、本発明の組成物中で用いられ得る。未精製油とは、天然原料または合成原料から、さらに精製処理することなく、直接得られるオイルである。精製油は、1種またはそれ以上の特性を改良するべく、1段またはそれ以上の精製段階でさらに処理されたこと以外は、未精製油と類似している。再精製油は、すでに使用された精製油に、精製油を得るのに用いた工程と類似の工程を適用することにより、得られる。このような再精製油は、消費された添加剤、および油の分解生成物を除去するべく指示された方法により、しばしばさらに処理される。

10

## 【0096】

上記の潤滑粘性のあるオイルの特定の例は、Chamberlin IIIの米国特許第4,326,972号およびヨーロッパ特許公開第107,282号に示され、両方の特許の内容は、ここに含まれる関連した開示について、本明細書中で参考として援用されている。

20

## 【0097】

潤滑剤基油の基本的で簡潔な記述は、D.V. Brockの文献、「Lubrication Engineering」、43巻、184~185ページ（1987年3月）にあり、この文献の内容は、ここに含まれる関連した開示について、本明細書中で参考として援用されている。

## 【0098】

本発明の潤滑油組成物は、一般に、主要量の潤滑粘性のあるオイルおよび少量の本発明のブロック共重合体を含有する。この後でさらに詳細に述べるように、本発明の潤滑油組成物は、少量の他の添加剤を含有できる。

30

## 【0099】

主要量とは、50重量%より多いことを意味する。本発明の潤滑油組成物中の潤滑粘性のあるオイルの全量は、主要量を構成する。それゆえ、例えば、本発明の潤滑油組成物において、2種以上の潤滑粘性のあるオイルが使用されるとき、個々のオイルの全重量%は、主要量、すなわち、この潤滑油組成物の50重量%を超える量を構成する。

## 【0100】

従って、本発明の潤滑油組成物中に存在する他の全ての成分は、全体で、この潤滑油組成物の50重量%未満、すなわち、少量である。

## 【0101】

（他の添加剤）

ここで述べたように、本発明の組成物は、少量の他の成分を含有し得る。このような添加剤の使用は任意であり、本発明の組成物中でのそれらの存在は、特定の使用および必要な性能のレベルに依存する。従って、これらの任意の成分は、含有させても、含有させなくてもよい。

40

## 【0102】

この組成物は、ジチオリン酸の亜鉛塩を含有し得る。ジチオリン酸の亜鉛塩は、しばしば、ジチオリン酸亜鉛、O,O-ジヒドロカルビルジチオリン酸亜鉛、および他の通例使用される名称で呼ばれている。これらは、時には、ZDPの略語で呼ばれる。1種またはそれ以上のジチオリン酸の亜鉛塩は、極圧性能、耐摩耗性能および酸化防止性能をさらに

50

与えるために、少量で存在し得る。

【0103】

この上で述べたジチオリン酸の亜鉛塩に加えて、本発明の潤滑油にて、必要に応じて使用され得る他の添加剤には、例えば、清浄剤、分散剤、粘度改良剤、酸化防止剤、金属不活性化剤、流動点降下剤、極圧剤、耐摩耗剤、色安定化剤および消泡剤が挙げられる。上記分散剤および粘度改良剤は、本発明の添加剤と併せて、使用される。

【0104】

本発明の組成物に含有され得る補助の極圧剤および腐食防止剤および酸化防止剤は、塩素化脂肪族炭化水素、有機スルフィドおよびポリスルフィド、ジヒドロカルビルおよびトリヒドロカルビルホスファイトを含めたリン含有エステル、モリブデン化合物などにより、例示される。

10

【0105】

補助の粘度改良剤（これはまた、時には、粘度指数改良剤と呼ばれる）は、本発明の組成物に含有され得る。粘度改良剤は、通常、重合体であり、これらには、ポリイソブテン、ポリメタクリル酸エステル、ジエン重合体、ポリアルキルスチレン、アルケニルアレン-共役ジエン共重合体、およびポリオレフィンが含まれる。本発明の粘度改良剤以外の多機能性粘度改良剤（これはまた、分散剤特性および/または酸化防止特性を有する）は、公知であり、必要に応じて、本発明の生成物と併せて、使用され得る。このような生成物は、「従来技術」で述べた文献を含めた、非常に多くの文献に記述されている。これらの各文献の内容は、本明細書中で参考として援用されている。

20

【0106】

流動点降下剤は、ここで記述の潤滑油中にしばしば含有される特に有用なタイプの添加剤である。例えば、C. V. SmalheerおよびR. Kennedy Smithの「Lubricant Additives」(Lezius-Hiles Company Publishers, Cleveland, Ohio, 1967年)の8ページを参照せよ。本発明の目的上で有用な流動点降下剤、それらの調製技術およびそれらの使用は、米国特許第2,387,501号；同第2,015,748号；同第2,655,479号；同第1,815,022号；同第2,191,498号；同第2,666,748号；同第2,721,877号；同第2,721,878号；および同第3,250,715号に記述され、その内容は、関連した開示について、本明細書中で参考として援用されている。

30

【0107】

安定した泡の形成を低減するかまたは防止するために用いられる消泡剤には、シリコンまたは有機重合体が挙げられる。これらおよびさらなる他の消泡組成物の例は、「Foam Control Agents」(Henry T. Kerner, Noyes Data Corporation, 1976年)の125~162ページに記述されている。

【0108】

清浄剤および分散剤は、灰分生成タイプまたは無灰タイプであり得る。灰分生成清浄剤は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属と、スルホン酸、カルボン酸、フェノールまたは有機リン含有酸（これは、少なくとも1個の直接の炭素-リン結合により特徴づけられる）との油性の中性塩および塩基性塩により、例示される。

40

【0109】

「塩基性塩」との用語は、その金属が、有機酸基よりも化学量論的に多い量で存在する金属塩を示すために、用いられる。塩基性塩およびそれらの調製方法および使用方法は、当業者に周知であり、ここで詳細に述べる必要はない。

【0110】

無灰分の清浄剤および分散剤は、その組成に依存して、この清浄剤または分散剤が、燃焼する際に不揮発性残留物（例えば、酸化ホウ素または五酸化リン）を生じ得るという事実にもかかわらず、そう呼ばれている；しかしながら、それは、通常、金属を含有せず、

50

従って、燃焼すると、金属を含有する灰を生じることはない。多くのタイプの物質が、当該技術分野で周知であり、そしてそれらのいくつかは、本発明の潤滑剤中での使用に適している。以下に例示する：

(1) 少なくとも約34個の炭素原子(好ましくは、少なくとも約54個の炭素原子)を含有するカルボン酸(またはそれらの誘導体)と、窒素含有化合物(例えば、アミン、フェノールおよびアルコールのような有機ヒドロキシ化合物、および/または塩基性無機物質)との反応生成物。これらの「カルボン酸分散剤」の例は、英国特許第1,306,529号、および以下を含む多くの米国特許に記述されている：

- 3, 163, 603      3, 381, 022      3, 542, 680
- 3, 184, 474      3, 399, 141      3, 567, 637
- 3, 215, 707      3, 415, 750      3, 574, 101
- 3, 219, 666      3, 433, 744      3, 576, 743
- 3, 271, 310      3, 444, 170      3, 630, 904
- 3, 272, 746      3, 448, 048      3, 632, 510
- 3, 281, 357      3, 448, 049      3, 632, 511
- 3, 306, 908      3, 451, 933      3, 697, 428
- 3, 311, 558      3, 454, 607      3, 725, 441
- 3, 316, 177      3, 467, 668      4, 194, 886
- 3, 340, 281      3, 501, 405      4, 234, 435
- 3, 341, 542      3, 522, 179      4, 491, 527
- 3, 346, 493      3, 541, 012      RE 26, 433
- 3, 351, 552      3, 543, 678

10

20

(2) 比較的高分子量の脂肪族または脂環族ハロゲン化物と、アミン(好ましくはポリアルキレンポリアミン)との反応生成物。これらは、「アミン分散剤」として特徴づけられ得、それらの例は、例えば、以下の米国特許に記述されている：

- 3, 275, 554      3, 454, 555
- 3, 438, 757      3, 565, 804

(3) アルキルフェノール(ここで、このアルキル基は、少なくとも約30個の炭素原子を含む)と、アルデヒド(特に、ホルムアルデヒド)およびアミン(特に、ポリアルキレンポリアミン)との反応生成物。これは、「マンニツヒ分散剤」として特徴づけられ得る。以下の米国特許に記述の物質は、例示である：

30

- 3, 413, 347      3, 725, 480
- 3, 697, 574      3, 726, 882
- 3, 725, 277

(4) カルボン酸アミンまたはマンニツヒ分散剤を、以下のような試薬で後処理することにより得られる生成物；尿素、チオ尿素、二硫化炭素、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、炭化水素置換の無水コハク酸、ニトリル、エポキシド、ホウ素含有化合物、リン含有化合物など。この種の例示の物質は、以下の米国特許に記述されている：

【0111】

【表1】

40

3,036,003	3,282,955	3,493,520	3,639,242
3,087,936	3,312,619	3,502,677	3,649,229
3,200,107	3,366,569	3,513,093	3,649,659
3,216,936	3,367,943	3,533,945	3,658,836
3,254,025	3,373,111	3,539,633	3,697,574
3,256,185	3,403,102	3,573,010	3,702,757
3,278,550	3,442,808	3,579,450	3,703,536
3,280,234	3,455,831	3,591,598	3,704,308
3,281,428	3,455,832	3,600,372	3,708,522
			4,234,435

10

## 【0112】

(5) 油溶性モノマー（例えば、メタクリル酸デシル、ビニルデシルエーテル、および高分子量オレフィン）と、極性置換基を含有するモノマー（例えば、アクリル酸アミノアルキルまたはメタクリル酸アミノアルキル、アクリルアミドおよびポリ（オキシエチレン）置換アクリレート）とのインターポリマー。これらは、「重合体分散剤」として特徴づけられ得、それらの例は、以下の米国特許で開示されている：

3,329,658                      3,666,730  
 3,449,250                      3,687,849  
 3,519,565                      3,702,300

上で記した特許の内容は、無灰分散剤の開示について、本明細書中で参考として援用されている。

## 【0113】

上で例示の添加剤は、それぞれ、潤滑組成物にて、0.001重量%程度の少量濃度、通常、約0.01重量%～約20重量%の範囲の濃度、多くの場合、約1重量%～約12重量%の範囲の濃度で、存在し得る。大ていの場合、これらは、それぞれ、約0.1重量%～約10重量%を構成する。

## 【0114】

本発明の組成物は、少量で、しばしば、約1重量%～約29重量%の範囲の量で、多くの場合、約3重量%～約10重量%の範囲の量で、さらに多くの場合、約5重量%～約8重量%の量で、存在する。

## 【0115】

(添加剤濃縮物)

本明細書中に記述の種々の添加剤は、潤滑剤に直接添加し得る。しかしながら、好ましくは、それらは、実質的に不活性で通常液状の有機希釈剤（例えば、鉱油、ナフサ、ベンゼン、トルエンまたはキシレン）で希釈して、添加剤濃縮物が形成する。これらの濃縮物は、通常、約5重量%～約95重量%、好ましくは、約5重量%～約50重量%、しばしば、約40重量%までの本発明のブロック共重合体を含有し、さらに、当該技術分野で公知かまたはこの上で記述の1種またはそれ以上の他の添加剤を含有し得る。15%、20%、30%または50%またはそれ以上の濃度が、使用され得る。

## 【0116】

本発明の潤滑組成物は、以下の表にて、実施例により例示される。これらの潤滑組成物は、一定量の特定の成分を、個々にまたは濃縮物から、潤滑粘性のあるオイルと配合して

50

、全体で100重量部とすることにより、調製される。ここで示した量は、重量部（pbw）または容量部（pbv）で表わす。他に指示がなければ、成分が重量部で表されている場合、それらは、オイルを含まない基準で存在する化学物質の量である。それゆえ、例えば、配合物中にて、50重量%のオイルを含有する添加剤を10重量%で使用すると、5重量%の化学物質を与えることになる。オイルまたは他の希釈剤の含量が示されている場合、それは、情報提供の目的でのみ挙げられており、表中に示した量は、オイルを含有することを意味していない。本発明の実施例の生成物の量は、もしオイルを含んでいれば、オイル含量を包含する。成分のパーセントが容量基準の場合、これらの実施例では、この成分中に存在する希釈剤（もしあれば）の量を重量%に換算して表している。

【0117】

10

これらの実施例は、例示の目的でのみ提供されており、本発明の範囲を限定する意図はない。「MR」との表現は、金属比を表わし、これは、化学量論的に中性の生成物に存在する当量数と比較して、存在する金属の当量数である。例えば、化学量論的な当量数の5倍の金属を含有するオーバーベース化組成物は、5の金属比を有する。

【0118】

（実施例A～H）

ポリイソブチレン（Mn = 約1000）置換無水コハク酸 - ポリエチレンポリアミン反応生成物 3.78部、ジ - （イソプロピル - 2 - エチルヘキシル）ジチオリン酸亜鉛塩 1.26部、ジ - （ノニルフェニル）アミン 0.28部、カルシウムオーバーベース化（MR = 約1.1）イオウカップリングポリプロピレンフェノール 0.6部。カルシウムオーバーベース化（MR = 約2.8）アルキルベンゼンスルホン酸 1.54部、マグネシウムオーバーベース化（MR = 約14.7）アルキルベンゼンスルホン酸 0.37部、アミノプロピルモルホリンで中和したスチレン - マレイン酸アルキル共重合体 0.9部およびシリコーン消泡剤 0.01部を鉱油ベースストックに混合して潤滑剤100部を作製することにより、強力ディーゼルエンジン用潤滑油組成物を調製する。この潤滑剤の100部部分に、特定の実施例の生成物の指示量を添加する：

20

【0119】

【表2】

実施例の生成物	実施例 (pbw)							
	A	B	C	D	E	F	G	H
1				2.5	5.5			
2	2	3.5	5					
6						2	2.5	2.75

30

【0120】

前述の実施例で示した強力ディーゼル潤滑剤の粘度指数は、ASTM Procedure D - 2270を使用して、決定する。これらの値を以下の表に提示する。「ベースライン」とは、本発明の組成物を添加する前の潤滑油組成物である：

40

【0121】

【表3】

潤滑油 実施例	粘度 (センチストークス)		VI
	40°	100°	
ベースライン	60.48	8.28	106
A	79.9	10.97	125
C	134.3	18.02	150
D	82.17	11.79	136
E	95.98	13.76	145

10

## 【0122】

(実施例 I ~ J)

ポリイソブテン (Mn = 約 1000) 置換無水コハク酸 - ポリエチレンポリアミン反応生成物 1.5 部、亜リン酸ジブチル水素 0.15 部、ホウ酸塩化ポリイソブテン (Mn = 約 1000) 置換無水コハク酸 - ポリエチレンポリアミン反応生成物 0.25 部、ホウ酸塩化 C<sub>16</sub> エポキシド 0.2 部、ジ - (ノニルフェニル) アミン 0.63 部、プロピレンオキシド / t - ドデシルメルカプタン反応生成物 0.5 部、エトキシ化 N - 脂肪アルキルプロパンジアミン 0.05 部、エトキシ化オレイルイミダゾリン 0.1 部、スルホレン - デシルアルコール反応生成物 0.6 部、トリルトリアゾール 0.03 部、カルシウムオーバーベース化 (MR = 約 1.2) アルキルベンゼンスルホネート 0.2 部、赤色染料 0.025 部およびシリコーン消泡剤 0.04 部を鉱油ベースストックに混合して潤滑剤 100 部を作製することにより、自動変速機油組成物を調製する。以下の表で示すように、実施例 1 の生成物を指示割合で添加して、変性潤滑剤 100 部を調製する。

20

## 【0123】

【表 4】

実施例の組成物 (pbw)	実施例	
	I	J
	5.0	5.5

30

## 【0124】

前述の実施例で示した自動変速機油の粘度指数は、ASTM Procedure D - 2270 を使用して、決定する。これらの値を以下の表に提示する。「Baseline」とは、本発明の組成物を添加する前の潤滑油組成物である：

## 【0125】

【表 5】

潤滑油 実施例	粘度 (センチストークス)		VI
	40°	100°	
ベースライン	18.74	4.19	130
I	26.65	6.08	187
J	27.60	6.38	196

40

50

【0126】

(実施例 K ~ L)

ジ(2-エチルヘキシル)ジチオリン酸亜鉛塩 / 2-エチルヘキシルカルボン酸の混合物 55.3部、混合カルボン酸重合体消泡剤 1.2部、ポリイソブテン (Mn = 約 1000) 置換無水コハク酸 4.12部、ポリ-(プロポキシ-エトキシ)エーテル 0.47部、アルキルアミノメチルトリルトリアゾール 0.55部、カルシウムオーバーベース硫化アルキルフェノールの約 50% オイル溶液 4.04部、石油スルホン酸ナトリウム 4.04部、ヒンダード (hindered) フェノール 21.18部およびトリルトリアゾール 0.18部を鉱油と混合して濃縮物 100部を作製することにより、添加剤濃縮物を調製する。

10

【0127】

前述の添加剤濃縮物 0.85部および列挙された量の実施例 1 の生成物を鉱油ベースストックに混合してオイル組成物 100重量部を作製することにより、油圧作動液 (hydraulic fluid) 組成物を調製する。

【0128】

【表 6】

	実施例 (pbw)	
	K	L
実施例 1 の組成物	7.0	7.5

20

【0129】

前述の実施例で示した油圧作動液組成物の粘度指数は、ASTM Procedure D-2270 を使用して、決定する。これらの値を以下の表に提示する。「ベースライン」とは、任意の組成物を添加する前の鉱油ベースストックである：

30

【0130】

【表 7】

鉱油 実施例	*粘度 (センチストークス)		
	40°	100°	VI
ベースライン	20.57	4.12	100
K	43.36	8.60	181
L	-	9.40	-

40

【0131】

(実施例 M)

実施例 1 の生成物 10部、スチレン-マレイン酸エステル-メタクリル酸メチル共重合体 0.8部、および添加剤濃縮物 (これは、ジ-(メチルアミル)ジチオリン酸のヒドロキシプロピルエステルを P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と反応させ、そして分枝第一級アミンで中和することにより得た生成物 20.32部を含有する) 6.5部、オレイルアミン 5.38部、オレイルアミド 1.54部、鉱油 1.28部、カルボン酸重合体消泡剤 0.92部、硫化イソブチ

50

レン 68 . 19 部、およびヘプチルフェノール、ホルムアルデヒドおよび 2 , 5 - ジメルカプト - 1 , 3 , 4 - チアジアゾールの反応生成物の 80 % ミネラルスピリッツ溶液 2 . 37 部を、鉱油ベースストック（これは、90 ニュートラルオイル 100 部割合および 85 ニュートラルオイル 4 部割合から構成される）に混合して潤滑油組成物 100 部を作製することにより、ギア潤滑剤組成物を調製する。この組成物は、粘度指数（ASTM D - 2270）= 211 である。

【0132】

（実施例 N ~ S）

そのベースストックが、90 N オイルのみを含有し、実施例 1 の生成物を、指示量の以下で挙げた実施例の生成物で置き換えたこと以外は、実施例 M と同じギア潤滑剤組成物を調製する：

10

【0133】

【表 8】

実施例の組成物	実施例 (pbw)										
	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W	X
1-B							30				
4	15	15									
5			13.5	15							
8B					15	17					
9								10	10.5	10.5	15

20

【0134】

前述の実施例で示したギア潤滑剤組成物の粘度指数は、ASTM Procedure D - 2270 を使用して、決定する。これらの値を以下の表に提示する：

【0135】

【表 9】

潤滑油 実施例	粘度 (センチストークス)		
	40°	100°	VI
O	-	10.28	-
P	100	14.79	153
Q	128.69	17.28	147
R	93.96	13.88	151
S	-	16.84	-
T	74.48	15.11	215
U	69.47	13.9	209
V	-	15.41	-
W	79.83	14.77	195
X	197.5	34.07	220

30

40

【0136】

（実施例 Y）

実施例 1 の生成物 10 部、および添加剤濃縮物（これは、O , O - ジ（メチルアミル）

50

ジチオリン酸のヒドロキシプロピルエステルを P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と反応させ、そして分枝第一級アミンで中和することにより得た生成物 15.53 部を含有する) 10 部、鉱油 0.57 部、マグネシウムオーバーベース化 (MR 14.7) アルキルベンゼンスルホン酸 8.4 部、ポリイソブテン (Mn = 約 1000) 置換無水コハク酸 / エチレンポリアミン反応生成物 7.1 部、グリセロールモノオレエート 2.9 部、亜リン酸トリフェニル 3.2 部、カルボン酸重合体消泡剤 0.96 部、硫化イソブチレン 41.19 部、およびポリイソブテン (Mn = 約 1000) 置換無水コハク酸 / ペンタエリスリトールポリエステル反応生成物 (これは、エチレンポリアミンとさらに反応され、次いで、2, 5 - ジメルカプト - 1, 3, 4 - チアジアゾールと反応された) 5.2 部を、合成油ベースストック (これは、ポリアルファオレフィン (100 で 4 センチストークス) (Emery 3004) 84 部割合およびジエステル油 (3 センチストークス) (Emery 2958) 16 部割合から構成される) に混合して、潤滑油組成物 100 部を提供することにより、ギア潤滑剤組成物を調製する。この組成物は、粘度指数 (ASTM D - 2270) = 254 を有する。

10

【0137】

粘度改良剤が、温度の上昇につれた粘度損失を緩和するだけでなく、その低温性能が悪影響を受けないことは、しばしば、有用である。液体潤滑剤の低温粘度 (ブルックフィールド粘度) は、ASTM Procedure D - 2983 (ブルックフィールド粘度計で測定した自動車用液体潤滑剤の低温粘度の標準試験法) を使用して測定し、これは、Annual Book of ASTM Standards, Section 5, ASTM, Philadelphia, PA, USA に見られる。この手順は、この手順で記述されているブルックフィールド粘度計を使用する。この装置は、Brookfield Engineering Laboratories (Stoughton, MA, USA) から入手できる。

20

【0138】

以下で示した組成物は、代表的な低温 (-40 ) 性能を示す：

【0139】

【表10】

潤滑油 実施例	ブルックフィールド粘度 @ -40°C (centipose)
T	46,500
V	62,000

30

【0140】

潤滑組成物は、しばしば、その重合体のせん断を起こし得る状態に供され、その結果、粘度改良特性が低下する。従って、重合体含有ブレンドのせん断安定性は、しばしば、重要となる。高せん断応力条件下にて、せん断に対する組成物の耐性を測定するには、いくつかの試験が利用できる。

40

【0141】

1つの試験では、この重合体含有流体は、この流体が250回のパスを受けること以外は、ASTM D - 3945, Procedure A に示したように、ディーゼル燃料噴射器 (injector) のノズルに通される。この方法を使用すると、実施例 W の潤滑剤は、1.42% の粘度損失を示す。

【0142】

他の有用な試験には、KRL テーパー耐せん断試験 (KRL Tapered Bearing Shear Test) がある。これは、「Viscosity Shear Stability of Transmission Lubricants」の表

50

題の公開標準試験であり、CEC (61 New Cavendish Street, London W1M 8AR, England) から入手できる CEC L-45-T 93 に記述されている。同じ試験はまた、DIN 51350、part 6 として公開されており、Deutsches Institut für Normung (Burgerfenshase 6, 1000 Berlin 30, Germany) から入手できる。これらの参考文献の両方の内容は、本明細書中で参考として援用されている。この方法を 20 時間使用すると、実施例 V の潤滑剤は、35% の粘度損失を有し、実施例 S は、8.91% の粘度損失を示し、そして実施例 O の潤滑剤は、3.02% の粘度損失を示す。

【0143】

10

上記物質の一部は、最終調合物中で相互作用し得、その結果、この最終調合物の成分は、最初に添加したものと異なる場合があることが知られている。例えば、金属イオン（例えば、清浄剤のもの）は、他の分子の他の酸性部位に移動できる。それにより形成された生成物は、本発明の組成物をその意図した用途で使用して形成した生成物を含めて、容易に説明を受けられ得ない。それにもかかわらず、このような改良および反応生成物の全ては、本発明の範囲内に含まれる。本発明は、上記成分を混合することにより調製した組成物を包含する。

【0144】

本発明は、その好ましい実施態様に関連して説明されているものの、それらの種々の変更は、本明細書を読めば、当業者に明らかなことが理解されるべきである。従って、本明細書中に開示の発明は、添付の特許請求の範囲に入るこれらの変更を包含するべく意図されていることが理解されるべきである。

20

【0145】

【発明の効果】

本発明によれば、ブロック共重合体を調製するための新規な方法を提供でき、ブロック共重合体を調製するための 1 ポットで比較的短い持続時間の方法を提供でき、さらに希釈剤のない乾燥自由流れ固体として単離できるブロック共重合体を提供できる。

【0146】

また、本発明によれば、潤滑剤添加剤として有用な新規なブロック共重合体を提供でき、せん断安定性および粘度測定特性を改良した潤滑剤を提供でき、さらに潤滑剤の粘度測定を改良する添加剤を提供できる。

30

---

フロントページの続き

- (72)発明者 ダニエル シー . ビスジャー  
アメリカ合衆国 オハイオ 44060, メントー, カーディナル ドライブ 5740
- (72)発明者 リチャード エム . ランジ  
アメリカ合衆国 オハイオ 44123, ユークリド, イースト 207ティ-エイチ スト  
リート 155

審査官 川上 智昭

- (56)参考文献 特開平11-255850(JP,A)  
特開平11-315104(JP,A)  
特開昭60-089452(JP,A)  
特開平08-269108(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08F293/00, C08F2/38, C08L53/00