

(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2005-501126

(P2005-501126A)

(43) 公表日 平成17年1月13日(2005.1.13)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C07C 65/105</b>	C07C 65/105	4H006
<b>C07C 51/353</b>	C07C 51/353	4H104
<b>C10M 125/00</b>	C10M 125/00	
<b>C10M 125/10</b>	C10M 125/10	
<b>C10M 127/06</b>	C10M 127/06	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 75 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-523579 (P2003-523579)	(71) 出願人	591131338
(86) (22) 出願日	平成14年8月21日 (2002.8.21)		ザ ルブリゾル コーポレイション
(85) 翻訳文提出日	平成16年2月24日 (2004.2.24)		THE LUBRIZOL CORPOR
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/026592		ATION
(87) 国際公開番号	W02003/018728		アメリカ合衆国 オハイオ 44092,
(87) 国際公開日	平成15年3月6日 (2003.3.6)		ウイクリフ レークランド ブールバード
(31) 優先権主張番号	60/314, 825		29400
(32) 優先日	平成13年8月24日 (2001.8.24)		29400 Lakeland Boul
(33) 優先権主張国	米国 (US)		evard, Wickliffe, O
			hio 44092, United S
			tates of America
		(74) 代理人	100078282
			弁理士 山本 秀策
		(74) 代理人	100062409
			弁理士 安村 高明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フェノール単位およびサリチル酸単位を含有する直鎖化合物

## (57) 【要約】

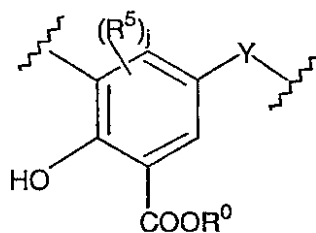
直鎖化合物およびその金属塩またはホウ素含有金属塩は、1個またはそれ以上のカルボキシル含有フェノール単位またはそれらの誘導体と、1個またはそれ以上の平均して少なくともC<sub>18</sub>ヒドロカルビル置換ヒドロキシ芳香族単位またはそれらの誘導体とを含有し、これらは、1個またはそれ以上の二価架橋基で連結されている。濃縮物は、該直鎖化合物またはその金属塩と有機希釈剤とを含有する。潤滑油組成物は、少量の該直鎖化合物またはその金属塩と主要量の潤滑油とを含有する。本発明の追加実施形態は、該直鎖化合物およびその金属塩を製造する方法である。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

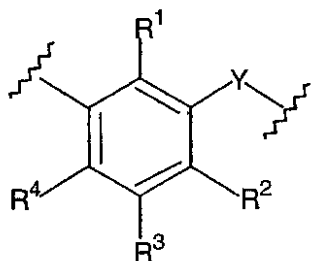
m 単位の式 (I) および n 単位の式 (II) を共に結合して含有する直鎖化合物であって、

## 【化 1】



(I)

10

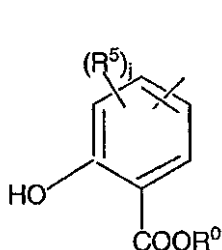


(II)

20

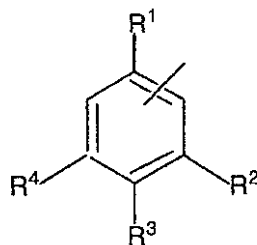
該化合物の各末端は、別個に、水素または以下の式の 1 つである末端単位を有する：

## 【化 2】



(III)

または



(IV)

30

ここで、該末端単位の少なくとも 1 個は、式 (III) または (IV) である； Y は、二価架橋基であり、該二価架橋基は、各単位において同一または異なり得、そして式 (I) ~ (IV) の単位を共に結合する； R<sup>0</sup> は、水素またはヒドロカルビル基である； R<sup>5</sup> は、水素またはヒドロカルビル基である； j は、1 または 2 である； R<sup>3</sup> は、水素、ヒドロカルビルまたはヘテロ置換ヒドロカルビル基である； R<sup>1</sup> は、ヒドロキシルであり、そして R<sup>2</sup> および R<sup>4</sup> は、別個に、水素、ヒドロカルビルまたはヘテロ置換ヒドロカルビルのいずれかであるか、または R<sup>2</sup> および R<sup>4</sup> は、ヒドロキシルであり、そして R<sup>1</sup> は、水素、ヒドロカルビルまたはヘテロ置換ヒドロカルビルのいずれかであるかのいずれかであるが、但し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> の少なくとも 1 個は、平均して少なくとも 18 個の炭素原子を含有するヒドロカルビルである； m + n は、少なくとも 1 である；ここで、平均して、該化合物は、式 (I) または (III) の少なくとも 1 個の単位および式 (II) または (IV) の少なくとも 1 個の単位を含有する；そして該化合物は、約 0.1 : 1 ~ 約 2 : 1 の式 (I) および (III) の単位の全数と式 (II) および (IV) の単位の全数との比を有する、直鎖化合物。

40

## 【請求項 2】

互いに結合した式 (II) に相当する少なくとも 2 個の単位を含有する少なくとも 1 個のブロックを含有する、請求項 1 に記載の直鎖化合物。

## 【請求項 3】

50

Y が、 $(CHR^6)_d$  であり、ここで、 $R^6$  が、水素またはヒドロカルビルのいずれかであり、そして d が、少なくとも 1 である整数である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 4】

$R^1$  が、ヒドロキシルであり、 $R^2$  および  $R^4$  が、別個に、水素、ヒドロカルビルまたはヘテロ置換ヒドロカルビルのいずれかであり、 $R^3$  が、ヒドロカルビルまたはヘテロ置換ヒドロカルビルのいずれかであり、そして  $R^0$  および  $R^5$  が、水素である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 5】

d が、1 ~ 約 4 である、請求項 3 に記載の化合物。

【請求項 6】

m + n が、約 2 ~ 約 50 である、請求項 1 に記載の化合物。

10

【請求項 7】

$R^3$  が、少なくとも 30 個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 8】

$R^0$  が、水素であり、 $R^1$  が、ヒドロキシルであり、 $R^2$  および  $R^4$  が、水素であり、 $R^3$  が、18 個 ~ 約 200 個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基であり、 $R^5$  および  $R^6$  が、水素であり、そして j が、1 である、請求項 3 に記載の化合物。

【請求項 9】

$R^3$  が、18 個 ~ 約 45 個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基である、請求項 8 に記載の化合物。

20

【請求項 10】

請求項 1 に記載の化合物の金属塩であって、該金属塩の金属部分は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のいずれかである、金属塩。

【請求項 11】

請求項 1 に記載の化合物の金属塩を含有する組成物であって、ここで、該組成物の T B N は、約 10 ~ 60 である、組成物。

【請求項 12】

請求項 1 に記載の化合物の金属塩を含有する組成物であって、ここで、該組成物の T B N は、約 100 ~ 500 mg KOH / g である、組成物。

30

【請求項 13】

前記化合物が、式 (I I) および (I V) の 1 個またはそれ以上の単位を含有し、ここで、該単位の一部が、約 8 個 ~ 約 20 個の炭素原子を含有する  $R^3$  ヒドロカルビル基を有し、該単位の残りの部分が、約 21 個 ~ 約 45 個の炭素原子を含有する  $R^3$  ヒドロカルビル基を有する、請求項 12 に記載の組成物。

【請求項 14】

前記化合物の前記金属塩が、ホウ素を含有する、請求項 12 に記載の組成物。

【請求項 15】

請求項 1 に記載の化合物または該化合物の金属塩と有機希釈剤とを含有する濃縮物であって、該有機希釈剤の濃度は、約 1 ~ 約 99 重量%の範囲である、濃縮物。

40

【請求項 16】

少量の請求項 1 に記載の化合物または該化合物の金属塩と主要量の潤滑油とを含有する、潤滑油組成物。

【請求項 17】

前記潤滑油組成物が、さらに、残油含量を有する燃料油を汚染量で含有する、請求項 16 に記載の潤滑油組成物。

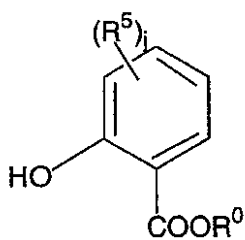
【請求項 18】

直鎖化合物を製造する方法であって、該方法は、以下の工程：

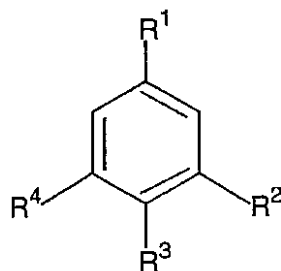
必要に応じて、有機溶媒中にて、塩基性触媒の存在下にて、式 (I a) の化合物および式 (I I a) の化合物とアルデヒドとを反応させる工程であって：

50

## 【化3】



(Ia)



(IIa)

10

ここで、 $R^0$  は、水素またはヒドロカルビル基である； $R^5$  は、水素またはヒドロカルビル基である； $j$  は、1または2である； $R^3$  は、水素、ヒドロカルビルまたはヘテロ置換ヒドロカルビル基である； $R^1$  は、ヒドロキシルであり、そして $R^2$  および $R^4$  は、別個に、水素、ヒドロカルビルまたはヘテロ置換ヒドロカルビルのいずれかであるか、または $R^2$  および $R^4$  は、ヒドロキシルであり、そして $R^1$  は、水素、ヒドロカルビルまたはヘテロ置換ヒドロカルビルのいずれかであるかのいずれかであるが、但し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および $R^4$  の少なくとも1個は、平均して少なくとも18個の炭素原子を含有するヒドロカルビルである；式(Ia)により表わされる化合物のモル単位の数、 $m$ であり、式(IIa)により表わされる化合物のモル単位の数、 $n$ であり、ここで、 $m$ は、少なくとも1である； $n$ は、少なくとも1である；そして $m$ と $n$ の比は、約0.1 : 1 ~ 約2 : 1の範囲である、工程、

20

を包含する、方法。

## 【請求項19】

初期オリゴマー化工程を包含し、ここで、式(IIa)に相当する前記化合物が、式(Ia)に相当する前記化合物の添加前に、反応できる、請求項18に記載の方法。

## 【請求項20】

前記有機溶媒が、前記反応混合物の約48重量%までを占める、請求項18に記載の方法。

## 【請求項21】

$m$ が、少なくとも1であり、そして $n$ が、少なくとも2である、請求項18に記載の方法。

30

## 【請求項22】

前記塩基性触媒が、アルカリ金属またはアルカリ土類金属水酸化物、アンモニア、ヒンダードアミンまたは塩基性イオン交換樹脂である、請求項18に記載の方法。

## 【請求項23】

前記塩基性触媒が、水酸化カリウムである、請求項18に記載の方法。

## 【請求項24】

前記塩基性触媒が、アンモニアまたはヒンダードアミンである、請求項18に記載の方法。

40

## 【請求項25】

金属塩を製造する方法であって、該方法は、以下の工程：

(I) 成分(A)および(C)の混合物を形成する工程であって；

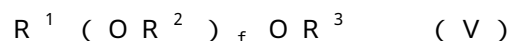
成分(A)は、請求項1に記載の化合物である；

成分(C)は、成分(C-1)または(C-2)のいずれかを含有する溶媒である；

成分(C-1)は、(i) 2個~4個の炭素原子を有する多価アルコール；(ii) ジ-

( $C_3$  または  $C_4$ ) グリコール、(iii) トリ-( $C_2$  ~  $C_4$ ) グリコールまたは(iv) 次式のモノ-またはポリ-アルキレングリコールアルキルエーテルのいずれかである

：



50

ここで、式(V)では、 $R^1$ は、1個～約6個の炭素原子を有するアルキル基であり、 $R^2$ は、1個～約6個の炭素原子を有するアルキレン基であり、 $R^3$ は、水素または1個～約8個の炭素原子を有するアルキル基であり、そしてfは、1～約6の整数である；成分(C-2)は、炭化水素溶媒と組み合わせて、1個～約4個の炭素原子を有する一価アルコールである、工程；ならびに

(II)成分(A)および(C)の該混合物に金属塩基(B)を加える工程であって、成分(A)および(C)の該混合物への該金属塩基(B)の添加は、1回の添加または複数回の添加であり、工程(I)および(II)は、同時または順次に行われる、を包含する、方法。

【請求項26】

10

以下の添加工程：

(III)成分(B)の各添加に引き続いて、成分(A)、(B)および(C)の混合物に(D)二酸化炭素を加える工程、を包含する、請求項25に記載の方法。

【請求項27】

成分(C-1)が、さらに、以下：

(a)炭化水素溶媒；または(b)(i)水、(ii)1個～約20個の炭素原子を有する一価アルコール、(iii)約20個までの炭素原子を有するケトン、(iv)約10個までの炭素原子を有するカルボン酸エステル、または(v)約20個までの炭素原子を有する脂肪族、脂環式または芳香族エーテルのいずれか、または(i)～(v)の2種またはそれ以上の混合物、

20

を含有する、請求項25に記載の方法。

【請求項28】

工程(I)、(II)または(III)中にて、または工程(I)、(II)または(III)の前または後に、前記反応混合物が、成分(E)を含有し、成分(E)が、(i)約6個～約100個の炭素原子を含有するカルボン酸またはその無水物；(ii)約36個～約100個の炭素原子を含有するジ-またはポリカルボン酸またはその無水物；(iii)ヒドロカルビル置換スルホン酸またはその無水物；(iv)ヒドロカルビル置換サリチル酸またはその無水物；(v)ヒドロカルビル置換ナフテン酸またはその無水物；(vi)ヒドロカルビル置換フェノールのいずれか；または(vii)(i)～(vi)の2種またはそれ以上の混合物である、請求項26に記載の方法。

30

【請求項29】

前記方法が、約15～約200の範囲内の温度で行われる、請求項25に記載の方法。

【請求項30】

(A)と(C)の重量比が、(C)100部あたり、約10～約65部の(A)の範囲である、請求項25に記載の方法。

【請求項31】

成分(B)と成分(A)とのモル当量比が、(A)1モル当量あたり、約0.05～約20モル当量の(B)である、請求項25に記載の方法。

40

【請求項32】

(B)中の金属のモル数と(D)中の二酸化炭素のモル数との比が、(D)中の二酸化炭素1モルあたり、約0.3～約1.6モルの(B)中の金属である、請求項26に記載の方法。

【請求項33】

成分(E)の量が、成分(A)、(B)、(C)、(D)および(E)を合わせた重量に基づいて、約40重量%までである、請求項28に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

## (発明の分野)

本発明は、オリゴマーまたは重合体（これは、置換のフェノール単位および非置換または置換のサリチル酸単位を含有する）の形態の直鎖化合物に関する。これらの化合物、およびそれらの化合物の金属塩は、潤滑剤用の添加剤として有用である。

## 【背景技術】

## 【0002】

## (発明の背景)

ガソリン燃料エンジンおよびディーゼルエンジン用の潤滑油組成物は、典型的には、種々の添加剤（例えば、清浄剤および分散剤、耐摩耗剤など）を含有する。中速または低速ディーゼルエンジン用の潤滑油は、公知であり、典型的には、種々の機能を果たす範囲の添加剤を含有する：例えば、それらは、エンジンの種々の部分での堆積物の形成をできるだけ少なくするための分散剤、すなわち、清浄剤を含有し得る。しかしながら、これらの潤滑油組成物の未燃残留燃料油による汚染は、問題であり、これは、この業界で認められている。これにより、運転中の著しいエンジン清浄性の問題が起こり、これは、時には、「ブラックペイント」と呼ばれている。この問題は、4行程筒型ピストンエンジンで特に広範囲に及び、この場合、汚れたカムボックスおよびクランクケースが見られる。しかしながら、この問題は、4行程エンジンには限定されない；2行程クロスヘッドエンジンもまた、この問題を生じ得る。これらの2行程エンジンは、通常、2種の別の潤滑油を使用し、1つは、クランクケース用であり、1つは、シリンダ用であるが、著しい堆積物が生じる可能性があるのは、クランクケースである。この問題は、単に、潤滑油中にて、通常の分散剤添加剤をより多く使用することにより克服されると予想され得るが、この対策の成功は、限られている。

10

20

## 【0003】

潤滑油中の酸性は、長い間にわたって認識されている他の問題である。内燃機関の操作中にて、燃焼室からの副生成物は、しばしば、ピストンで吹き飛ばされ、その潤滑油と混合する。一般に、それらの酸性物質を中和して潤滑油内のスラッジを分散するために、添加剤が使用されている。例には、オーバーベース化アルカリ土類金属硫化炭化水素置換フェネート、サリチレート、ナフテネートおよびスルホネートがある。「オーバーベース化された」との用語は、一般に、アルカリ土類金属部分の当量数と酸部分の当量数との比が1より大きい、アルカリ土類金属ヒドロカルビル置換塩を記述するのに使用される。この比は、通常、1.2より大きく、4.5またはそれより大きくなり得る。対照的に、「正」または「中性」アルカリ土類金属ヒドロカルビル置換塩中の酸部分に対するアルカリ土類金属部分の当量比は、1であり、「低ベース」塩では、1未満である。この金属比は、本明細書中にて、「MR」との用語で呼ばれる。このオーバーベース化物質は、通常、対応する中性物質に存在しているアルカリ土類金属を20%より過剰で含有する。この理由のために、オーバーベース化アルカリ土類金属ヒドロカルビル置換塩は、対応する中性アルカリ土類金属ヒドロカルビル置換塩よりも、酸性物質を中和する性能が高い（洗浄力は、必ずしも高くないが）。オーバーベース化の程度は、「全塩基価 (Total Base Number)」または「TBN」で表わされ、これはまた、時には、アルカリ度値 (Alkalinity Value) またはAVと呼ばれ、ASTM Procedure D-2896の方法で測定される。

30

40

## 【0004】

国際公開WO99/25677およびWO99/25793は、カリックスアレーン環内に少なくとも1種のサリチル酸を含有させたカリックスアレーンを開示している。これらの化合物を燃料添加剤および潤滑剤添加剤として使用することが開示されている。これらの化合物の金属塩、およびこのような金属塩の潤滑剤添加剤としての使用が開示されている。これらの参考文献は、カリックスアレーン環構造を提供するために、少なくとも50重量%の溶媒、好ましくは、少なくとも80重量%の溶媒、さらに好ましくは、少なくとも90重量%の溶媒を含有する反応混合物を使用する必要があることを示す。これらの参考文献は、50重量%よりずっと低い溶媒濃度では、直鎖分子が形成されることを示す。

50

## 【0005】

同時係属中の米国特許出願第09/802,500号(これは、2001年3月9日に出願された)は、直鎖フェノール-サリチル酸縮合生成物に関し、これらは、潤滑剤および燃料添加剤として使用される。

## 【0006】

ヨーロッパ特許公開EP0708171 A2は、以下を含有する潤滑剤に関する：ヒドロカルビル置換カルボキシアルキレン結合フェノールの金属塩(好ましくは、オーバーベース化塩)、アルキレンジカルボン酸のジヒドロカルビルエステル(このアルキレン基は、水酸基および追加カルボン酸基で置換されている)、またはアルキレン結合ポリ芳香族分子であって、その芳香族部分は、少なくとも1個のフェノールおよび少なくとも1個のヒドロカルビル置換カルボキシフェノールを含有し、ここで、そのヒドロカルビル基は、これらの塩に油溶性を与えるのに十分な長さであり、それらの塩は、船舶ディーゼル用途のための良好なアスファルテン懸濁性を示す。

10

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

本発明の1つの目的は、潤滑油組成物で使用する分散剤および清浄剤組成物を提供することにある。

## 【0008】

他の目的は、特に、「ブラックペイント」堆積物の低減または排除に関して、清浄性能を改良した潤滑油組成物を提供することにある。

20

## 【0009】

現在、本発明の組成物(ここで、そのフェノールセグメントは、平均して、少なくとも18個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基で置換されている)において、「ブラックペイント」の低減または排除に関して、相当に改良された性能が可能であることが発見された。また、これらは、優れた酸化防止特性を示すことが認められている。さらに、本発明者はまた、この効果が著しいので、そのフェノール部分が純粋にC<sub>18</sub>またはそれ以上で置換されたヒドロカルビルフェノールでなくてもよく、抗ブラックペイント性能を損なうことなく、C<sub>18</sub>より低い置換ヒドロカルビルフェノールとC<sub>18</sub>より高い置換ヒドロカルビルフェノールとの混合物であり得、これは、経済的に有利である可能性があることを発見した。

30

## 【0010】

クランクケースエンジン油中のイオウおよびリンのレベルに寄与する主なものの1つは、ジチオリン酸亜鉛(ZDTP)耐摩耗剤である。本発明の新規C<sub>18-18+</sub>アルキルフェノール-ホルムアルデヒド-サリチル酸樹脂化合物が、最終オーバーベース化生成物中にホウ素を含有させるために、ホウ酸の存在下にてオーバーベース化されるとき、これらは、良好な耐摩耗剤および清浄剤の両方であり、それらは、ZDTP耐摩耗剤およびイオウ含有オーバーベース化清浄剤の一部または全部の代わりとなり得る。クランクケースエンジン油中のZDTP耐摩耗剤のレベルは、低下され得、それにより、このクランクケースエンジン油のリンおよびイオウ含量が少なくなる。そのイオウレベルは、さらに、伝統的なイオウ含有オーバーベース化清浄剤(例えば、フェネートおよびスルホネート)よりもむしろ、無イオウ新規ホウ素含有化合物の存在により、低下される。

40

## 【課題を解決するための手段】

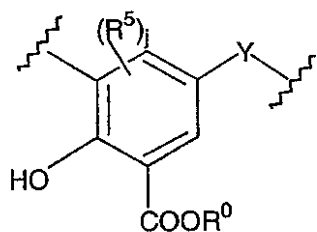
## 【0011】

## (発明の要旨)

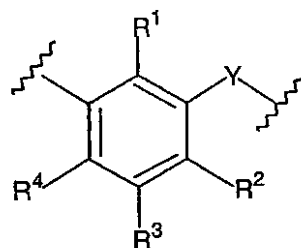
本発明は、m単位の式(I)およびn単位の式(II)を共に結合して含有する直鎖化合物に関し、

## 【0012】

## 【化4】



(I)



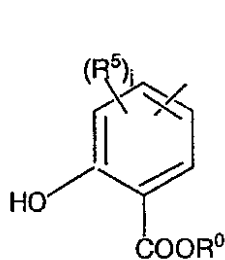
(II)

10

該化合物の各末端は、別個に、水素または以下の式の1つである末端単位を有する：

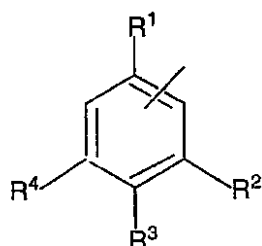
【0013】

【化5】



(III)

または



(IV)

20

ここで、該末端単位の少なくとも1個は、式(III)または(IV)である；Yは、二価架橋基であり、該二価架橋基は、各単位において同一または異なり得、そして式(I) ~ (IV)の単位を共に結合する；R<sup>0</sup>は、水素またはヒドロカルビル基である；R<sup>5</sup>は、水素またはヒドロカルビル基である；jは、1または2である；R<sup>3</sup>は、水素、ヒドロカルビルまたはヘテロ置換ヒドロカルビル基である；R<sup>1</sup>は、ヒドロキシルであり、そしてR<sup>2</sup>およびR<sup>4</sup>は、別個に、水素、ヒドロカルビルまたはヘテロ置換ヒドロカルビルのいずれかであるか、またはR<sup>2</sup>およびR<sup>4</sup>は、ヒドロキシルであり、そしてR<sup>1</sup>は、水素、ヒドロカルビルまたはヘテロ置換ヒドロカルビルのいずれかであるかのいずれかであるが、但し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>の少なくとも1個は、平均して少なくとも18個の炭素原子を含有するヒドロカルビルである；m+nは、少なくとも1である；ここで、平均して、該化合物は、式(I)または(III)の少なくとも1個の単位および式(II)または(IV)の少なくとも1個の単位を含有する；そして該化合物は、約0.1：1 ~ 約2：1の式(I)および(III)の単位の全数と式(II)および(IV)の単位の全数との比を有する。本発明は、さらに、ホウ素含有金属塩を含めた前述の化合物の金属塩を提供する。これらの直鎖化合物および塩は、潤滑剤添加剤として有用である。

30

40

【0014】

乗用車およびトラック用のエンジン油では、イオウおよびリン化合物が排気ガス処理装置の機能を妨害する可能性があることから、エンジン製造業者は、イオウおよびリンのレベルを低下させるように圧力をかけている。オリゴマー内に少なくとも1個のサリチル酸単位を含有する新規C<sub>1</sub>。またはそれ以上アルキルフェノール-ホルムアルデヒド樹脂化合物は、イオウを含まず、一旦、オーバーベース化すると、伝統的なイオウ含有オーバーベース化清浄剤（例えば、フェネートおよびスルホネート）よりも有利となる。

50

## 【0015】

クランクケースエンジン油中のイオウおよびリンのレベルに寄与する主なものの1つは、ジチオリン酸亜鉛（ZDTP）耐摩耗剤である。本発明者は、もし、オリゴマー内に少なくとも1個のサリチル酸単位を含有する新規C<sub>1</sub>。またはそれ以上アルキルフェノール・ホルムアルデヒド樹脂化合物が、最終オーバーベース化生成物中に約0.4%のBを含有させるために、ホウ酸の存在下にて、オーバーベース化されるなら、それらは、良好な耐摩耗剤となることを発見した。これにより、クランクケースエンジン油中のZDTP耐摩耗剤のレベルを低くでき、それにより、クランクケースエンジン油のリンおよびイオウのレベルを低下させる。そのイオウレベルは、さらに、伝統的なイオウ含有オーバーベース化清浄剤（例えば、フェネートおよびスルホネート）よりもむしろ、たった今記述した無イオウ新規ホウ素含有化合物の存在により、さらに低下される。

10

## 【0016】

本発明の直鎖化合物は、少なくとも1実施形態では、界面活性剤および/または酸化防止剤として、本発明の潤滑油組成物で有用である。本発明の直鎖化合物の金属塩（ホウ素含有金属塩を含めて）は、本発明の潤滑油組成物において、少なくとも1実施形態では、清浄剤か清浄剤と耐摩耗剤の両方として、1実施形態では、低速または中速ディーゼルエンジンでのブラックペイントを少なくする際に、有用である。

## 【0017】

（好ましい実施形態の説明）

「ヒドロカルビル」との用語は、本発明の文脈において、分子の残部に直接結合した炭素原子を有する基であって炭化水素的な性質または主として炭化水素的な性質を有する基を意味する。このような基には、以下が挙げられる：

20

（1）純粋な炭化水素基、すなわち、脂肪族置換基（例えば、アルキルまたはアルケニル）、脂環式置換基（例えば、シクロアルキルまたはシクロアルケニル）、芳香族基、脂肪族置換された芳香族置換基および脂環式置換された芳香族置換基、芳香族置換された脂肪族置換基および芳香族置換された脂環式置換基など、ならびに環式基であって、ここで、この環は、分子の他の部分により、完成されている（すなわち、任意の2個の指示した置換基は、一緒になって、脂環式基を形成し得る）。このような基は、当業者に公知である。例には、メチル、エチル、オクチル、デシル、オクタデシル、シクロヘキシル、フェニルなどが挙げられる。

30

## 【0018】

（2）置換された炭化水素基、すなわち、非炭化水素置換基を含有する基であって、この非炭化水素基は、基の主として炭化水素的な性質を変化させない。当業者は、適切な置換基を知っている。例には、ヒドロキシ、ニトロ、シアノ、アルコキシ、アシルなどが挙げられる。

## 【0019】

（3）ヘテロ基、すなわち、主として炭化水素的な性質を有しながら、環または鎖の中に存在する炭素以外の原子を有するが、その他は炭素原子で構成されている基。適切なヘテロ原子は、当業者に明らかであり、例えば、窒素、酸素およびイオウが挙げられる。

## 【0020】

一般に、このヒドロカルビル基における各10個の炭素原子に対し、約3個以下の置換基またはヘテロ原子、好ましくは、1個以下の置換基またはヘテロ原子が存在する。

40

## 【0021】

「炭化水素」および「炭化水素ベースの」との用語は、同じ意味を有し、分子の残部に直接結合した炭素原子を有する分子基を表わすとき、ヒドロカルビルとの用語と交換可能に使用できる。

## 【0022】

ヒドロカルビル、アルキル、アルケニル、アルコキシなどのような用語と関連して本明細書中で使用される場合、「低級」との用語は、全体で7個までの炭素原子を有するような基を記述すると意図される。

50

## 【0023】

「油性」との用語は、25 で、鉱油1リットルあたり、少なくとも約1グラムの程度まで、鉱油に可溶性である物質を意味する。

## 【0024】

「TBN」の用語は、全塩基価を意味する。これは、ある物質の塩基度の全てまたは一部を中和するのに必要な酸（過塩素酸または塩酸）の量であり、試料1グラムあたりのKOHのミリグラム数として表わされ、ASTM Procedure D-2896により測定される。

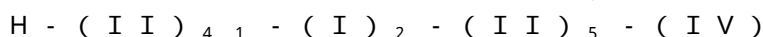
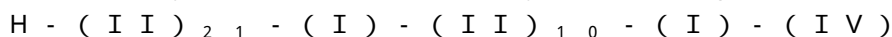
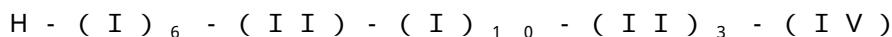
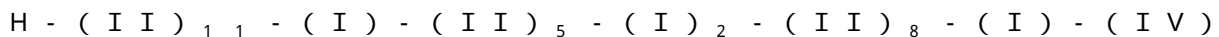
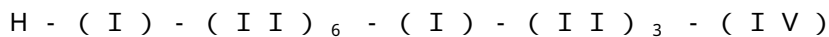
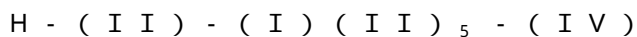
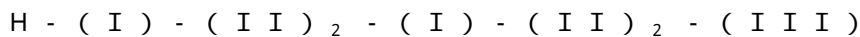
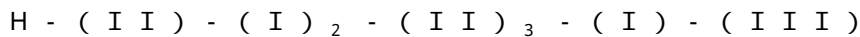
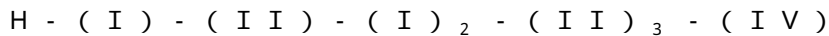
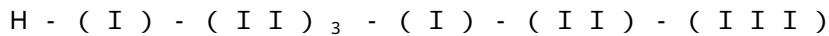
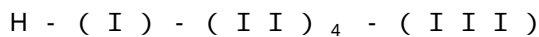
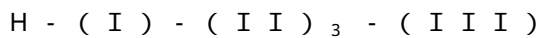
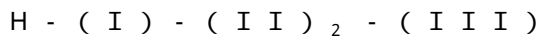
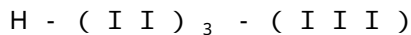
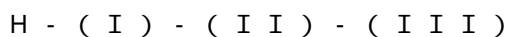
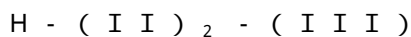
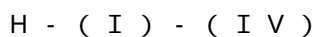
## 【0025】

（直鎖化合物）

本発明の直鎖化合物は、直鎖オリゴマーまたは重合体の形態であり、これらは、この上で描写した式（I）、（II）、（III）および（IV）により表わされる単位を含有する。これらの化合物は、互いに連結された式（I）および（II）により表わされる単位から構成される。この化合物の各末端には、末端単位があり、これは、別個に、水素、または式（III）または（IV）で表わされるものであり、ここで、その末端単位の少なくとも1個は、式（III）または（IV）である。式（I）および（II）で表わされる単位は、ランダムパターンまたはブロックパターンで分布され得る。好ましくは、この化合物は、平均して、式（I）または（III）で表わされる少なくとも1個の単位および式（II）または（IV）で表わされる少なくとも1個の単位を含有する。例えば、この直鎖化合物は、-（II）（II）-、-（II）（II）（II）-、-（II）（II）（II）（II）（II）-などに相当する単位の1個またはそれ以上のブロックを含有し得る。

## 【0026】

本発明の化合物の例には、以下が挙げられる：



本発明の直鎖化合物中の式（I）で表わされる単位の全数は、mであり、そして式（II）で表わされる単位の全数は、nである。m+nの合計は、少なくとも1であり、1実施形態では、少なくとも2であり、1実施形態では、少なくとも3であり、1実施形態では、少なくとも約4であり、1実施形態では、少なくとも約5であり、1実施形態では、少なくとも約6であり、1実施形態では、少なくとも約7であり、1実施形態では、少なくとも約8である。m+nの全数は、1から、しばしば約2～約50の範囲であり得、1実施形態では、約3～約50の範囲であり得、1実施形態では、約4～約50の範囲であり得、1実施形態では、約5～約50の範囲であり得、1実施形態では、約6～約50の範

10

20

30

40

50

囲であり得、1実施形態では、約7～約50の範囲であり得、1実施形態では、1～約40の範囲であり得、1実施形態では、1～約30の範囲であり得、1実施形態では、1～約20の範囲であり得る。化合物における式(I)および(III)の全単位数と式(II)および(IV)の全単位数との比は、約0.1:1～約2:1の範囲であり、1実施形態では、約0.1:1～約1:1の範囲であり、1実施形態では、約0.1:1～約0.5:1の範囲であり、1実施形態では、約0.1:1～約0.3:1の範囲であり、1実施形態では、約0.14～0.15:1の範囲である。

#### 【0027】

式(I)および(II)では、各Yは、二価架橋基であり、該二価架橋基は、式(I)～(IV)の単位を共に結合し、別個に、式(CHR<sup>6</sup>)<sub>d</sub>で表わされ得、ここで、R<sup>6</sup>は、水素またはヒドロカルビルのいずれかであり、そしてdは、少なくとも1である整数である。1実施形態では、R<sup>6</sup>は、1個～約6個の炭素原子、1実施形態では、1個または2個の炭素原子を含有し、1実施形態では、それは、メチルである。1実施形態では、dは、1～約4である。Yは、必要に応じて、その単位の50%まで、(CHR<sup>6</sup>)<sub>d</sub>よりもむしろイオウであり得、その分子に取り込まれるイオウの量は、50モル%までとされる。1実施形態では、イオウの量は、8モル%と20モル%の間であり、1実施形態では、この化合物は、イオウを含有しない。

10

#### 【0028】

式(I)および(III)では、R<sup>0</sup>は、水素またはヒドロカルビル(例えば、アルキル)基であって、該ヒドロカルビル基は、1個～約6個の炭素原子、1実施形態では、1個または2個の炭素原子を有する。R<sup>5</sup>は、水素またはヒドロカルビル基であって、該ヒドロカルビル基は、1個～約10個の炭素原子、1実施形態では、1個～約6個の炭素原子、1実施形態では、1個～約3個の炭素原子、1実施形態では、1個～約8個の炭素原子、1実施形態では、1個～約2個の炭素原子を有する。

20

#### 【0029】

式(II)および(IV)では、R<sup>3</sup>は、水素またはヒドロカルビルであって、該ヒドロカルビルは、1個～約200個の炭素原子、1実施形態では、1個～約100個の炭素原子、1実施形態では、1個～約60個の炭素原子、1実施形態では、1個～約30個の炭素原子、1実施形態では、1個～約18個の炭素原子、1実施形態では、約12個の炭素原子、1実施形態では、平均して、少なくとも18個の炭素原子を有する。R<sup>3</sup>は、ドデシルであるか、またはプロピレンテトラマーから誘導され得る。R<sup>3</sup>は、ヘテロ置換され得る。これらのヘテロ原子または基は、-O-または-NH-であり得る。1実施形態では、R<sup>3</sup>は、アルコキシアルキル基である；いずれかのR<sup>1</sup>は、ヒドロキシルであり、そしてR<sup>2</sup>およびR<sup>4</sup>は、別個に、水素、ヒドロカルビルまたはヘテロ置換ヒドロカルビルのいずれかであるか、またはR<sup>2</sup>およびR<sup>4</sup>は、ヒドロキシルであり、そしてR<sup>1</sup>は、水素、ヒドロカルビルまたはヘテロ置換ヒドロカルビルのいずれかである。このヒドロカルビル基およびヘテロ置換ヒドロカルビル基は、別個に、1個～約200個の炭素原子、1実施形態では、1個～約100個の炭素原子、1実施形態では、1個～約60個の炭素原子、1実施形態では、1個～約30個の炭素原子、1実施形態では、1個～約18個の炭素原子、1実施形態では、1個～約12個の炭素原子、1実施形態では、1個～約6個の炭素原子を含有する。これらのヘテロ置換基は、-O-または-NH-であり得るが、但し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>の少なくとも1個は、平均して少なくとも18個の炭素原子、好ましくは、少なくとも30個の炭素原子を含有するヒドロカルビルである。

30

40

#### 【0030】

1実施形態では、Yは、CH<sub>2</sub>である；R<sup>1</sup>は、ヒドロキシルである；R<sup>2</sup>およびR<sup>4</sup>は、水素である；R<sup>3</sup>は、約18個～約200個の炭素原子(しばしば、～約60個の炭素原子)、1実施形態では、約18個～約45個の炭素原子、1実施形態では、約18個～約30個の炭素原子、1実施形態では、約30個の炭素原子、しばしば、約40個～約100個の炭素原子、1実施形態では、約30個～約60個の炭素原子を有するヒドロカルビル基である；R<sup>0</sup>は、水素である；R<sup>5</sup>は、水素である；jは、1である；そしてm+

50

n は、少なくとも 1、1 実施形態では、少なくとも 2、1 実施形態では、少なくとも約 3 の値である；m は、0、1 または 2 であり、1 実施形態では、m は、1 である。

【0031】

1 実施形態では、式 (III) および (IV) で表わされる末端基のいずれかまたは両方は、 $-CH_2OH$  基を有し、これは、その水酸基に対してオルト位置で、その芳香族環に結合されている。

【0032】

本発明の実施形態では、この直鎖化合物は、式 (II) および (IV) の 1 個またはそれ以上の単位を含有し、ここで、該単位の一部は、約 8 個 ~ 約 20 個の炭素原子を含有する  $R^3$  ヒドロカルビル基を有し、該単位の残りの部分は、約 21 個 ~ 約 45 個の炭素原子を含有する  $R^3$  ヒドロカルビル基を有し、この場合、該部分に由来の  $R^3$  ヒドロカルビル基は、平均して、少なくとも 18 個の炭素原子を含有する。平均して少なくとも 18 個の炭素原子を含有する  $R^3$  基を有するこの直鎖化合物は、いくつかの様式で調製できる。この化合物は、異なる数の炭素原子を備えた  $R^3$  基 (例えば、 $C_{12}R^3$  基および  $C_{40}R^3$  基) を有する式 (II) および (IV) の出発単位の混合物から調製できる。この化合物はまた、各々の化合物が所定数の炭素原子を備えた  $R^3$  基を有する式 (II) および (IV) の単位から調製される 2 種以上の化合物を混合することによって、調製され得る；例えば、この化合物は、化合物 1 と化合物 2 とを混合することにより調製され、この場合、化合物 1 は、 $C_{12}R^3$  基を含有し、そして化合物 2 は、 $C_{40}R^3$  基を含有する。

10

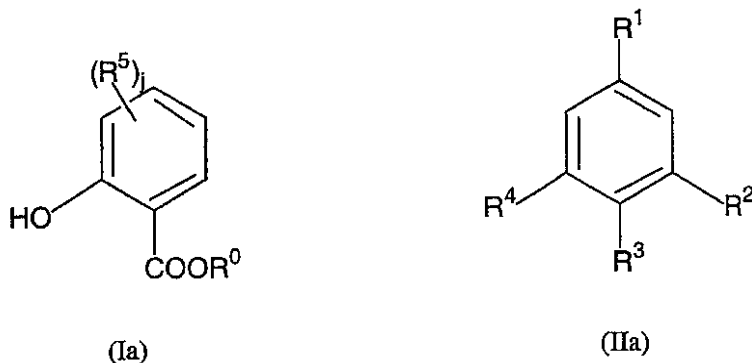
【0033】

本発明の直鎖化合物を製造する方法は、必要に応じて、有機溶媒中にて、塩基性触媒の存在下にて、式 (Ia) の化合物および式 (IIa) の化合物と式  $O=CHR^6$  のアルデヒドと、必要に応じて、イオウとを反応させる工程を包含する：

20

【0034】

【化 6】



30

ここで、 $R^0 \sim R^6$  および j は、先に記述したとおりである。

【0035】

このホルムアルデヒドは、パラホルムアルデヒド、アルデヒドの水溶液 (ホルマリン)、またはアルデヒドのメタノール溶液であり得る。

【0036】

この塩基性触媒は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物 (例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど)；アンモニア；またはヒンダードアミンであり得る。有用なヒンダードアミンには、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド (例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドなど)、ならびにトリアルキルモノアミン (例えば、トリエチルアミン) などが挙げられる。この塩基性触媒：式 (IIa) で表わされる化合物のモル数とのモル比は、約 0.005 : 1 ~ 約 0.5 : 1 の範囲、1 実施形態では、約 0.02 : 1 ~ 約 0.3 : 1 の範囲、1 実施形態では、約 0.02 ~ 0.04 : 1 の範囲であり得る。

40

【0037】

あるいは、この塩基性触媒は、塩基性イオン交換樹脂 (例えば、AMBERLITE (登

50

録商標)樹脂(Rohm & Haas製)またはDOWEX(登録商標)樹脂(Dow製))であり得る。これらは、マクロ網状樹脂であり、強塩基性であり、そして中程度の多孔度を有する。使用され得る特定の樹脂には、Amberlite IRA 410およびDowex 550 OHが挙げられる。これらの樹脂は、その反応混合物の全重量に基づいて、約0.1~約30重量%の濃度、1実施形態では、約0.1~約10重量%の濃度で使用され得る。

【0038】

この上で述べたように、本発明の反応は、有機溶媒(例えば、トルエン、鉱油またはそれらの混合物)の存在下にて、行われ得る。しばしば、この反応混合物中の有機溶媒(もし使用するなら)の濃度は、この反応混合物の約48重量%まで、1実施形態では、約5重量%~約48重量%、1実施形態では、約15重量%~約48重量%、1実施形態では、この反応混合物の約30重量%~約48重量%である。1実施形態では、この溶媒は、この反応混合物の約32重量%~約46重量%、1実施形態では、約35重量%~約45重量%を占める。

10

【0039】

(Ia)および(IIa)に相当する反応物は、同時にまたは段階的に、このアルデヒドと配合され得る。

【0040】

好ましい1実施形態では、式(IIa)に相当する化合物は、この反応混合物に式(Ia)に相当する化合物を添加する前に、少なくとも部分的にオリゴマー化できる。それゆえ、本発明の方法のこの実施形態では、式(IIa)に相当する化合物は、式(Ia)に相当する化合物を添加する前に、その溶媒(もし使用するなら)と混合され、そして塩基性触媒の存在下にて、このアルデヒドと反応される。結果として、この実施形態の本発明の直鎖化合物は、互いに結合した式(IIa)に相当する1個以上の単位の少なくとも1個のブロックを含有する。例えば、本発明の直鎖化合物は、-(IIa)-(IIa)(IIa)-、-(IIa)(IIa)(IIa)-、-(IIa)(IIa)(IIa)(IIa)-などに相当する単位の1個以上のブロックを有し得る。

20

【0041】

(直鎖化合物の金属塩)

本発明の1実施形態では、本発明の直鎖化合物の低塩基塩、中性塩またはオーバーベース化塩が提供される。これらの低塩基塩または中性塩を製造する方法は、以下の工程を包含する：(I)成分(A)および(C)の混合物を形成する工程；および(II)該成分(A)および該成分(C)の該混合物に金属塩基(B)を加える工程であって、該成分(A)および該成分(C)の該混合物への該金属塩基(B)の添加は、1回の添加または複数回の添加であり、該工程(I)および該工程(II)は、同時または順次に実行される。

30

【0042】

成分(A)は、以下(i)または(ii)のいずれかであり得る：(i)本発明の直鎖化合物であって、この直鎖化合物は、金属塩基との反応に利用可能な少なくとも1個の置換基である水酸基を有する；または(ii)本発明の直鎖化合物の低塩基または中性金属塩であり、この直鎖化合物は、金属塩基との反応に利用可能な少なくとも1個の置換基である水酸基を有する。

40

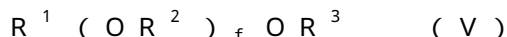
【0043】

成分(B)は、金属塩基である。その金属部分は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属であり得、1実施形態では、アルカリ土類金属であり得る。この金属は、カルシウム、マグネシウムまたはバリウムであり得、1実施形態では、カルシウムである。その塩基部分は、酸化物または水酸化物であり得る。カルシウム塩基は、例えば、生石灰(CaO)の形態または消石灰(Ca(OH)<sub>2</sub>)の形態または両者の任意の割合の混合物で、加えられ得る。成分(B)は、その初期反応物に全部加えられ得るか、またはその初期反応物に一部加えられ得、その残りは、その反応途中で、1回以上で加えられ得る。

50

## 【0044】

成分(C)は、成分(C-1)または成分(C-2)のいずれかを含有する溶媒である。成分(C-1)は、以下の(i)、(ii)、(iii)または(iv)のいずれかである：(i)約2個～約4個の炭素原子を有する多価アルコール；(ii)ジ-(C<sub>3</sub>またはC<sub>4</sub>)グリコール、(iii)トリ-(C<sub>2</sub>～C<sub>4</sub>)グリコールまたは(iv)次式のモノ-またはポリ-アルキレングリコールアルキルエーテル：



ここで、式(V)では、R<sup>1</sup>は、1個～約6個の炭素原子を有するアルキル基であり、R<sup>2</sup>は、1個～約6個の炭素原子を有するアルキレン基であり、R<sup>3</sup>は、水素、1個～約8個の炭素原子を有するアルキル基であり、そしてfは、1～約6の整数である；例には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールまたはテトラエチレングリコールのモノメチルまたはジメチルエーテルが挙げられる。有用な化合物には、メチルジグリコールがある。グリコールエーテルおよびグリコールの混合物は、使用され得る。その多価アルコールは、二価アルコール（例えば、エチレングリコールまたはプロピレングリコール）または三価アルコール（例えば、グリセロール）のいずれかであり得る。ジ-(C<sub>3</sub>またはC<sub>4</sub>)グリコールは、ジプロピレングリコールであり得、そしてトリ-(C<sub>2</sub>～C<sub>4</sub>)グリコールは、トリエチレングリコールであり得る。

10

## 【0045】

1実施形態では、成分(C-1)は、さらに、以下の(a)または(b)を含有する：(a)炭化水素溶媒または(b)以下の(i)、(ii)、(iii)、(iv)または(v)のいずれか、または(i)～(v)の2種以上の混合物：(i)水；(ii)1個～約20個の炭素原子を有する一価アルコール；(iii)約20個までの炭素原子を有するケトン；(iv)10個までの炭素原子を有するカルボン酸エステル；または(v)20個までの炭素原子を有する脂肪族、脂環式または芳香族エーテル。例には、メタノール、2-エチルヘキサノール、シクロヘキサノール、シクロヘキサノン、ベンジルアルコール、酢酸エチルおよびアセトフェノンが挙げられる。

20

## 【0046】

成分(C-2)は、炭化水素溶媒と組み合わせた、1個～約4個の炭素原子を有する一価アルコールである。

## 【0047】

この炭化水素溶媒は、脂肪族または芳香族であり得る。適切な炭化水素溶媒の例には、トルエン、キシレン、ナフサおよび脂肪族パラフィン（例えば、ヘキサンおよび環状脂肪族パラフィン）が挙げられる。

30

## 【0048】

1実施形態では、補助溶媒として、潤滑粘性のあるオイルを混合することが有用である。このオイルは、動物油、植物油または鉱油であり得る。このオイルは、石油誘導潤滑油（例えば、ナフテン性基油、パラフィン性基油または混合基油）であり得る。溶媒ニュートラルオイルが使用され得る。このオイルは、合成油であり得る。適切な合成油には、合成エステル油が挙げられ、これらのオイルには、ジエステル（例えば、アジピン酸ジオクチル、セバシン酸ジオクチルおよびアジピン酸トリデシル）または重合体炭化水素油（例えば、液状ポリイソブテンおよびポリ- -オレフィン）が挙げられる。

40

## 【0049】

有用な溶媒(C)には、エチレングリコール、エチレングリコールと2-エチルヘキサノールとの混合物、およびメタノールとトルエンとの混合物が挙げられる。

## 【0050】

1実施形態では、本発明は、本発明の直鎖化合物のオーバーベース化金属塩を製造する方法を包含し、該方法は、本発明の直鎖化合物の低塩基または中性金属塩を製造する前述の方法を含むが、以下の工程を追加する：(III)各成分(B)の添加に引き続いて、成分(A)、(B)および(C)の混合物に、(D)二酸化炭素を加える工程。この二酸化炭素は、気体または固体の形態、好ましくは、気体の形態で加えられ得る。気体形態では

50

、それは、この反応混合物を通して吹き込まれ得る。

【0051】

成分(A)：成分(C)の重量比は、100重量部の(C)あたり、約10～約65重量部の(A)、1実施形態では、100重量部の(C)あたり、約20～約60重量部の(A)であり得る。成分(B)のモル当量：成分(A)のモル当量の比は、1モル当量の(A)あたり、約0.05～約20モル当量の(B)、1実施形態では、1モル当量の(A)あたり、約0.08～約18モル当量の(B)であり得る。成分(B)中の金属のモル数：(D)中の二酸化炭素のモル数の比は、(D)中の二酸化炭素1モルあたり、約0.3～約1.6モルの(B)中の金属、1実施形態では、(D)中の二酸化炭素1モルあたり、約0.55～約1.3モルの(B)中の金属であり得る。

10

【0052】

1実施形態では、この反応混合物は、成分(E)を含有し得る。成分(E)は、以下のいずれかである：(i)約6個～約100個の炭素原子を含有するカルボン酸またはその無水物；(ii)約36個～約100個の炭素原子を含有するジ-またはポリカルボン酸またはその無水物；(iii)ヒドロカルビル置換スルホン酸またはその無水物；(iv)ヒドロカルビル置換サリチル酸またはその無水物；(v)ヒドロカルビル置換ナフテン酸またはその無水物；(vi)ヒドロカルビル置換フェノール；または(vii)(i)～(vi)の任意の2種以上の混合物。成分(E)は、工程(I)、(II)または(III)中、前述の工程のいずれかの前または後で、加えられ得る。1実施形態において、成分(E)は、工程(I)の間に添加される。成分(E)は、使用するとき、成分(A)、(B)、(C)、(D)および(E)を組み合わせた重量を基準にして、約40重量%までの量、1実施形態では、約2～約38重量%の量、1実施形態では、約12～約27重量%の量で、使用され得る。

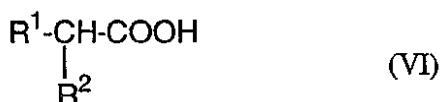
20

【0053】

成分(E)の成分(i)は、次式を有する酸であり得る：

【0054】

【化7】



30

ここで、式(VI)にて、 $\text{R}^1$ は、約10個～約24個の炭素原子を有するアルキル基またはアルケニル基であり、そして $\text{R}^2$ は、水素、1個～約4個の炭素原子を有するアルキル基、または $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 基のいずれかである。 $\text{R}^1$ は、非分枝アルキル基またはアルケニル基であり得る。使用され得る飽和酸の例には、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸およびリグノセリン酸が挙げられる。使用され得る不飽和酸の例には、ラウロレイン酸、ミリストレイン酸、パルミトレイン酸、オレイン酸、ガドレイン酸、エルカ酸、リシノール酸、リノール酸およびリノレン酸が挙げられる。前述の酸のいずれかの混合物(例えば、ライプトップ(ripe top)脂肪酸)もまた、使用され得る。適切な酸混合物には、一定範囲の酸を含有する市販等級のものがあり、これらは、飽和酸および不飽和酸の両方を含有する。このような混合物は、合成的に得られるか、天然製品(例えば、トール油、綿実油、挽いたナッツ油、落花生油、あまに油、パーム核油、オリーブ油、パーム油、ヒマシ油、大豆油、ヒマワリ油、ニシン油およびイワシ油ならびに獣脂)から誘導され得る。1実施形態では、成分(E)の成分(i)は、前述の酸のいずれかの酸無水物、酸塩化物またはエステル誘導体である。

40

【0055】

成分(E)の成分(ii)は、ポリイソブチレン置換コハク酸またはポリイソブチレン置換無水コハク酸であり得る。このような酸または無水物の分子量は、約300～約3000、1実施形態では、約700～約1300の範囲であり得る。

50

## 【0056】

成分(E)の成分(iii)、(iv)、(v)および(vi)に関して、そのヒドロカルビル置換基は、約125個までの脂肪族炭素原子、1実施形態では、約6個~約20個の炭素原子を含有し得る。適切な置換基の例には、アルキル基、例えば、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、イソオクチル、デシル、トリデシル、ヘキサデシル、エイコシルおよびトリコシルが挙げられる。末端オレフィンおよび内部オレフィン(例えば、エテン、プロペン、1-ブテン、イソブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、2-ブテン、2-ペンテン、3-ペンテンおよび4-オクテン)の両方を重合することから誘導したヒドロカルビル基が使用され得る。1実施形態では、このヒドロカルビル置換基は、ポリプロピレン、ポリ1-ブテンまたはポリイソブチレンから誘導される。

10

## 【0057】

この反応混合物はまた、成分(F)として、その反応用の触媒(または促進剤)を含有し得る。この触媒は、有機化合物または無機化合物であり得る。触媒(F)は、工程(I)、(II)または(III)中にて、または前述の工程のいずれかの前または後に、加えられる。1実施形態では、触媒(F)は、工程(I)中に加えられる。成分(F)を使用するとき、(A)、(B)、(C)、(D)および必要に応じて(E)の混合物に加えられる成分(F)の量は、その混合物を組み合わせた重量を基準にして、約0.1重量%~約3重量%、1実施形態では、約2重量%の範囲である。適切な有機化合物には、(i)有機ハロゲン化物(例えば、塩化物、臭化物、ヨウ化物)または(ii)有機アルカノエート(これは、次式で表わされ得る)が挙げられる：

20



ここで、式(VII)にて、Rは、アルキル基、アリアル基またはアルカリアル基(これは、それぞれ、約3個~約20個の炭素原子、約6個~約20個の炭素原子、または約7個~約20個の炭素原子を有し得る)またはそのハロ誘導体のいずれかである。Xは、ハロゲン(適切には、塩素、臭素またはヨウ素、好ましくは、塩素)または $OCOR^1$ 基(ここで、 $R^1$ は、1個~約4個の炭素原子を有するアルキル基である)のいずれかである。あるいは、この有機ハロゲン化物は、有機塩基のHX塩(例えば、グアニジン塩酸塩)であり得る。式(VII)で表わされる有機ハロゲン化物の一例には、塩化オクチルがある。成分(F)の(i)および(ii)の混合物が、使用され得る。適切な無機化合物触媒には、無機ハロゲン化物(特に、無機塩化物)および無機アルカノエートが挙げられる。適切な無機化合物触媒の例には、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、塩化アンモニウム、酢酸アンモニウム、塩化アルミニウムおよび塩化亜鉛が挙げられる。この触媒は、この炭酸化工程(すなわち、工程(III))中で存在しているという条件で、その方法の任意の時点で加えられ得るが、通常、この触媒を、工程(I)の間に最初に加えるのが好都合である。

30

## 【0058】

成分(A)(i)または(A)(ii)からオーバーベース化塩を生成するためには、オーバーベース化を達成するのに適切な割合の成分(A)および(B)を使用して、成分(A)と成分(B)、(C)および(D)とを反応させる必要がある。適切には、成分(B)は、1回以上の添加で、加えられ得る。

40

## 【0059】

本発明の直鎖化合物の高TBNオーバーベース化金属塩を生成するためには、反応に利用できる置換基を有する本発明の直鎖化合物の1種から誘導した本発明の直鎖化合物のオーバーベース化金属塩が使用され得、そして成分(A)および(B)の相対量を、所望の高TBN金属塩を生成するのに十分な値に調節すると同時に、成分(E)、特に、(E)(i)または(ii)のいずれか、さらに特定すると、ステアリン酸を使用するのが好ましい。

## 【0060】

この方法を操作する温度は、約15 ~ 約200、1実施形態では、約50 ~ 約175の範囲の温度であり得る。前述の範囲内の最適な温度の選択は、一部には、使用する

50

溶媒の性質に依存している。

【0061】

一般に、この方法は、潤滑油の存在下にて、操作される。この方法の終わりには、例えば、大気中より低い圧力で蒸留することによって、揮発性画分を分離することにより、潤滑油中の溶液として、この塩を回収することが好ましい。最後に、この溶液を濾過するのが好ましい。あるいは、この溶液は、遠心分離され得る。

【0062】

上記方法により生成される塩は、60 mg KOH / g 以下の TBN を有し得る（すなわち、本発明の直鎖化合物の低塩基塩または中性塩）。1実施形態において、これらは、約10～60、しばしば約10～約40、1実施形態においては約10～約30の範囲の TBN を有する。1実施形態では、これらの塩は、オーバーベース化されており、この場合、それらは、一般に、60 mg KOH / g より多く、しばしば少なくとも約100 mg KOH / g、少なくとも約200 mg KOH / g、1実施形態では、約200～約500 mg KOH / g、1実施形態では、約300～約500 mg KOH / g、1実施形態では、約350～約500 mg KOH / g、1実施形態では、約400～約500 mg KOH / g の TBN を有する。

【0063】

本発明の実施形態では、この直鎖化合物のオーバーベース化金属塩は、約60～約500 mg KOH / g または約100～約500 mg KOH / g の TBN を有するが、ホウ素を含有できる。このホウ素含有オーバーベース化金属塩は、この直鎖化合物のオーバーベース化金属塩の調製中または調製後のいずれかの時点で、ホウ酸塩化剤（例えば、ホウ酸またはアルコールポレートトリブチルポレート）を加えることにより、調製できる。ある場合には、このホウ酸塩化剤は、そのオーバーベース化工程の極めて初期に加えられる。他の場合には、このホウ酸塩化剤は、この直鎖化合物のオーバーベース化金属塩に加えられ、その混合物は、次いで、時には、揮発性反応生成物（例えば、水またはアルコール）の除去を促進するために、減圧下および/または溶媒（例えば、キシレンまたはトルエン）の存在下にて、約100～約200の温度まで加熱される。

【0064】

これらの塩は、ホウ素含有塩を含めて、濃縮物の形態で供給され得る。これらの濃縮物は、前述の塩、および実質的に不活性で通常液状の有機希釈剤（例えば、鉱油、合成油（例えば、ジカルボン酸のエステル）、ナフサ、アルキル化（例えば、C<sub>10</sub>～C<sub>13</sub>アルキル）ベンゼン、トルエンまたはキシレン）から構成され、添加剤濃縮物を形成する。これらの濃縮物は、通常、約1重量%～約99重量%、1実施形態では、約10重量%～約90重量%の希釈剤を含有する。

【0065】

（潤滑油組成物）

本発明の潤滑油組成物は、潤滑粘性のある多様なオイルをベースにしており、これらには、天然潤滑油および合成潤滑油およびそれらの混合物が挙げられる。これらの潤滑油組成物は、工業用途および自動車のエンジン、変速機および車軸で有用な潤滑油であり得る。これらの潤滑油組成物は、種々の用途で有効であり、これらの用途には、火花点火および圧縮点火の内燃機関（これには、自動車エンジンおよびトラックエンジン、2サイクルエンジン、航空機のピストンエンジン、船舶および低負荷のディーゼルエンジンなどが挙げられる）のためのクランク室潤滑油が含まれる。

【0066】

1実施形態では、本発明の潤滑油組成物は、低速エンジンまたは中速エンジンのいずれか（特に、船舶のディーゼルエンジン）で使用するのに適切である。代表的には、このようなエンジンは、4行程クランクピストンエンジンであり、これは、300～2,000 rpm、1実施形態では、400～800 rpm のエンジン速度、および1シリンダあたり、10～3,000、1実施形態では、150～1,900のブレーキ馬力（BHP）を有する。このエンジンはまた、2行程クロスヘッドエンジンであり得、これは、50～3

10

20

30

40

50

50rpm、1実施形態では、100～250rpmの速度、および1シリンダあたり、500～7,500のBHPを有する。

【0067】

これらの潤滑油組成物は、潤滑粘性のあるオイルを使用し、これは、一般に、主要量（すなわち、約50重量%より多い量）で存在している。1実施形態では、この潤滑粘性のあるオイルは、約60重量%より多い量、または約70重量%より多い量、または約80重量%より多い量で、存在している。

【0068】

1実施形態では、この潤滑粘度のオイルは、少なくとも約60または約65のSAEギアオイル粘度番号の潤滑組成物を提供するように選択される。この潤滑組成物はまた、いわゆるマルチグレード等級（例えば、SAE60W-80、65W-80、65W-90、75W-80、75W-90、80W-90、80W-140、または85W-140）を有し得る。マルチグレード潤滑剤は、上記の潤滑剤等級を与えるために潤滑粘性のあるオイルと配合される、粘度を改良する少量の粘度改良剤を含有し得る。有用な粘度改良剤には、ポリオレフィン、スチレン-ジエン重合体およびポリメタクリレートが挙げられる。1実施形態では、この潤滑粘性のあるオイルは、クランク室用（例えば、ガソリンエンジンおよびディーゼルエンジン用）の潤滑組成物を与えるために、選択される。代表的には、この潤滑組成物は、10W、20Wまたは30Wの等級のSAEクランク室粘度番号の潤滑剤を与えるために、選択される。この潤滑組成物はまた、いわゆるマルチグレード等級（例えば、SAE10W-30、10W-40、10W-50など）を有し得る。上記のように、マルチグレード等級の潤滑剤は、上記の潤滑剤等級を与えるために、潤滑粘性のあるオイルと配合される粘度改良剤を含有する。

【0069】

潤滑粘性のあるオイルには、天然油、合成油、およびそれらの混合物が挙げられる。天然油には、動物油および植物油（例えば、ラード油、ダイズ油）、および種々の原料（例えば、原油、石炭および頁岩）から誘導された鉱油が挙げられる。合成油には、オレフィン単独重合体および共重合体（例えば、ポリ（-オレフィン）およびエチレン-プロピレン共重合体）、カルボン酸エステル（例えば、ジカルボン酸のビスエステル）、およびポリアルキレングリコール（それらのエーテル誘導体およびエステル誘導体を含めて）が挙げられる。上記の潤滑粘性のあるオイルの特定の例は、Chamberlin, I I Iの米国特許第4,326,972号、ヨーロッパ特許公開第107,282号、およびA. Sequeria, Jr., Lubricant Base Oil and Wax Processing, Chapter 6, Marcel Decker, Inc., New York (1994)にあり、各文献の内容は、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。潤滑剤基油の基本的で簡単な記述は、D. V. Brock, 「Lubrication Engineering」、43巻、184-5ページ、1987年3月による論文で見られ、この論文の内容は、本明細書中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明示的に援用されている。

【0070】

本発明の潤滑油組成物は、約0.1～約100mg KOH/gの範囲のTBNを有し得る。この組成物を4行程クランクピストンエンジンで使用するとき、そのTBNは、約5～約70mg KOH/gの範囲、1実施形態では、約8～約50mg KOH/gの範囲であり得る。この組成物が、2行程クロスヘッドエンジンにおいて、そして特に、そのクランク室において使用される場合は、この組成物のTBNは、約0.1～約15mg KOH/gの範囲、1実施形態では、約1～約10mg KOH/gの範囲であり得る。

【0071】

本発明の潤滑油組成物は、残油含量を有する燃料油で汚染され得る。これらの燃料油は、ディーゼル燃料油として使用するのに適切である。燃料油は、一般に、2つの主な範疇（すなわち、留出物および重油）に分割できる。留出物は、1種以上の蒸留画分からなる。重油は、一定割合の残油（すなわち、蒸留した画分を未精製油から除去した後に残ってい

10

20

30

40

50

るオイル)を少なくとも含有する燃料である。この残油の組成は、出発油(これは、通常、原油である)の組成と共に変わり、また、蒸留条件に依存して、変わる。しかしながら、残油は、その性質により、高分子量および高沸点である。重油もまた、残油に加えて、留出物を含有できる。しかしながら、重油は、一般に、少なくとも約90重量%、1実施形態では、少なくとも約95重量%、1実施形態では、少なくとも約99重量%の残油を含有する。1実施形態では、本発明は、重油で汚染された潤滑油組成物に関する。この潤滑油組成物中の重油の量は、変わる。この潤滑油組成物は、約0.1重量%と約25重量%の間、1実施形態では、約0.1重量%~約10重量%、1実施形態では、約0.3~約5重量%、1実施形態では、約0.5~約3重量%の重油を含有し得、これは、上で定義したように、残油含量を有する燃料油である。低速ディーゼルエンジンおよび中速ディーゼルエンジン(例えば、4行程ピストンエンジンおよび2行程クロスヘッドエンジン)において、これらの汚染した潤滑油組成物を使用すると、「ブラックペイント」として知られているエンジン清浄性の問題が起こり得る。これらの汚染潤滑油組成物に本発明の直鎖化合物またはその金属塩を含有させることにより、ブラックペイントの問題は、なくなるか、少なくともされ得る。これらの化合物のオーバーベース化金属塩もまた、高TBN清浄剤として機能し、それにより、1つの製品にて、2つの機能を果たす。

10

#### 【0072】

潤滑油および本発明の直鎖化合物またはその金属塩もしくはそのホウ素含有金属塩に加えて、本発明の潤滑油組成物は、当該技術分野で公知の他の添加剤を含有し得る。これらには、分散剤が挙げられる。この組成物中では、任意の種類分散剤が使用され得るものの、適切な分散剤には、アミンとの反応によりヒドロカルビル置換コハク酸または無水物から誘導したもの(すなわち、ヒドロカルビル置換スクシンイミド(例えば、ポリイソブチレン置換スクシンイミド))がある。これらのスクシンイミドは、当該技術分野で周知である。スクシンイミドの生成は、例えば、以下の米国特許で記述されている:第2,992,708号;第3,018,291号;第3,024,237号;第3,100,673号;第3,219,666号;第3,172,892号;第3,272,746号;第4,234,435号;第4,904,410号;および第6,165,235号。モノ-スクシンイミドまたはビス-スクシンイミドであるスクシンイミド分散剤が使用され得る。

20

#### 【0073】

前述のことに加えて、本発明の潤滑油組成物は、潤滑油組成物で通常使用される1種以上の添加剤を含有し得る。このような添加剤の例には、さらなる清浄剤、消泡剤、極圧/耐磨耗剤、錆防止剤、酸化防止剤などが挙げられる。使用できるさらなる添加剤には、ヒドロカルビル置換アルカリ土類金属のフェネート、サリチレート、ナフテネート、スルホネートまたはカルボキシレートが挙げられ、これらは、中性物質またはオーバーベース化合物であり得る。使用される場合、これらの各々の濃度は、約0.001重量%~約20重量%の範囲であり得る。

30

#### 【0074】

本発明の潤滑油組成物は、濃縮物(これは、有機希釈剤および本発明の直鎖化合物またはその金属塩、および必要に応じて適当な希釈剤(例えば、炭化水素溶媒または鉱油)、および必要に応じて、他の有用な添加剤(例えば、先に述べたもの)を含有する)を潤滑粘性のあるオイルと、その混合物が均一になるまで混合することにより、調製できる。

40

#### 【0075】

1実施形態では、本発明の潤滑油組成物は、清浄性を向上しブラックペイントを少なくする量の本発明の直鎖化合物またはその金属塩を含有し、その量は、その潤滑油組成物の重量に基づいて、約0.01~約10重量%、1実施形態では、約0.01~約7重量%、1実施形態では、約0.01~約5重量%、1実施形態では、約0.05~約4重量%、1実施形態では、約0.1~約3重量%である。

#### 【0076】

上で述べたように、本発明の直鎖化合物またはその金属塩は、低速または中速ディーゼル

50

エンジンにおいて、ブラックペイントを少なくするのに使用され得る。これらの用途に使用される潤滑組成物は、約5重量%～約10重量%まで、1実施形態では、約0.1重量%～約3重量%のヒドロカルビル置換スクシンイミド清浄剤；約0.05重量%～約5重量%、1実施形態では、約0.1重量%～約3重量%の本発明の直鎖化合物またはその金属塩；および低速または中速ディーゼルエンジン潤滑油を含有し得る。

【0077】

以下の実施例は、本発明の組成物を例示する。全ての温度は、摂氏( )であり、部およびパーセントは、重量基準である。濾過は、ケイ藻土濾過助剤を使って行う。SN150オイルは、Exxonから得た150ニュートラルオイルである。

【実施例】

【0078】

(実施例1)

2リットルのフランジフラスコに、ドデシルフェノール346g(プロピレンテトラマー誘導、1.32モル、1当量)；サリチル酸95.6g(0.69モル、0.52当量)；水中の36.7%ホルムアルデヒド(ホルマリン)226.9g(1.70モル、1.356当量)；25%アンモニア水45g(0.65モル、0.5当量)、およびトルエン(溶媒)500gを充填する。このフラスコ、フランジリッドおよびクリップ、オーバーヘッド攪拌機(パドルおよびポリテトラフルオロエチレン(PTFE)攪拌機グランド付き)、ディーン-スタークトラップおよび二重表面冷却器、電気マントル/熱電対/Eurotherm温度制御システムを使用して、反応装置を設定し、このガラス器具は、このマントルのすぐ上から冷却器のすぐ下まで、ガラスウールで覆う。この反応器の内容物を、85℃まで攪拌しつつ加熱し、そして1.5時間保持する。その温度を105℃まで上げ、ディーン-スタークトラップを介して水229gを集めつつ、3時間維持する。この温度を120℃まで上げ、そしてトルエンを還流しながら1.5時間維持した。100℃および75mmHgで、ロータリーエバポレーターにて、このトルエンを除去し、次いで、十分な鉱油(SN150)と混合して、50%溶液を得る。この溶液は、生成物である。収量=1011g、100%。質量スペクトルにより、この生成物は、ドデシルフェノールおよびサリチル酸から誘導した単位を含有する直鎖化合物混合物からなり、その大部分は、共にメチレン架橋した2個のドデシルフェノール分子および1個のサリチル酸分子である。

【0079】

以下で示す実施例2～4は、実施例1の手順に従って調製した。

【0080】

実施例2 - 1.3当量のサリチル酸とカップリングした1当量のC<sub>18</sub>フェノール、  
実施例3 - 0.5当量のサリチル酸とカップリングした1当量のC<sub>18</sub>フェノール、そして

実施例4 - 1当量のサリチル酸とカップリングした1当量のポリイソブチル(550モル重量)のフェノール。

【0081】

(実施例5)

実施例1で使用した装置を使用する。このフラスコに、ポリイソブテニル(

【0082】

【数1】

$\bar{M}_n$  550

、GLISSOPAL(登録商標)550(BASF)から誘導した)置換フェノール475g(0.739モル、1当量)および鉱油(SN150)330gを充填し、そして30℃まで加熱する。圧力均等滴下漏斗を経由して、50%KOH水溶液3.4g(0.030モル、0.04当量)を一度に加える。これらの物質を75℃まで加熱し、続いて、0.5時間にわたって、圧力均等滴下漏斗を経由して、37%ホルムアルデヒド水溶液

10

20

30

40

50

(ホルマリン) 81.6 g (1.01モル、1.367当量)を加え、続いて、遊離ホルムアルデヒドを測定すると2%未満(滴定による)になるまで、75 で、2時間加熱する。この反応物に、サリチル酸 51.6 g (0.374モル、0.51当量)を充填し、その反応物を、還流を制御しディーン-スタークトラップを経由して反応水を排出しつつ、できるだけ素早く(0.3時間)、140 まで加熱する。水 58 mlを集めつつ、この反応物を、140 で、1.5時間保持する。これらの物質を、140 / 100 mmHgで、0.5時間にわたって、真空ストリッピングする。透明で金色の残留物は、生成物である。収量 = 857 g、%K = 0.093%。質量スペクトル、GPCおよび $^1\text{H}$ および $^{13}\text{C}$  NMRにより、この生成物は、1個のサリチル酸にメチレン架橋した2個のメチレン架橋ポリイソブテニルフェノール分子からなることを示す。

10

## 【0083】

実施例6は、より大きい規模で実施例5を繰り返した。

## 【0084】

## (実施例7)

2リットルフラスコに、実施例1のドデシルフェノール-サリチル酸樹脂 250 g (0.58モル、1当量)、ドデシルフェノール(プロピレンテトラマー由来) 30 g (0.115モル、0.12当量)、トール油脂肪酸 125 g (0.442モル、0.76当量)、エチレングリコール 15 g (0.24モル、0.4当量)、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (90 g、1.22モル、2.1当量)、鉱油(SN150) 40 gおよび2-エチルヘキサノール(溶媒) 260 gを充填する。これらの物質を減圧下(480 mmHg)で90 まで加熱し、そして攪拌し、それから、この減圧を、0.25時間にわたって、50 mmHgまで高める。次いで、この減圧を480 mmHgに戻し、その温度を130 まで上げる。0.2時間にわたって、追加エチレングリコール(30 g、0.48モル、0.92当量)を滴下し、次いで、68 g(1.53モル、2.6当量)が加えられるまで、ディップチューブを経由して、僅かな負圧下にて、1.0 g/分以下で、 $\text{CO}_2$ を加える。 $\text{CO}_2$ の添加が完了すると、このディップチューブを除去し、その温度を、50 mmHgの減圧下にて、200 まで上げ、溶媒を除去する。その残留物を、焼結漏斗中の12 mmケイ藻土パッドで減圧濾過して、濾液(粘稠で褐色の液体) 489 gを得る。

20

## 【0085】

以下で示す実施例8~10は、実施例7の手順に従って調製した：

30

実施例8 - 10.6%のCaを含有する実施例2のカルシウムオーバーベース化塩、

実施例9 - 8.2%のCaを含有する実施例3のカルシウムオーバーベース化塩、そして

実施例10 - 8.8%のCaを含有する実施例4のカルシウムオーバーベース化塩。

## 【0086】

## (実施例11)

最初の加熱温度が95 であり、実施例5の生成物 100.0 g (0.04モル、1当量)、ステアリン酸 21 g (0.07モル、1.69当量)、第一充填物中のエチレングリコール 13.3 g (0.21モル、5.07当量)、第二充填物中のエチレングリコール 23 g (0.37モル、8.93当量)、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (28.1 g、0.38モル、9.50当量)、鉱油(SN150) 14.2 g、2-エチルヘキサノール溶媒 81 gおよび $\text{CO}_2$  (27 g、0.61モル、15.25当量)を使用したこと以外は、実施例7の手順を繰り返して、濾液 165 gを得、これは、8.83%のCaを含有し、そして $\text{TBN} = 240.2$ および100 粘度 = 1435 cStを有する。

40

## 【0087】

## (実施例12)

2リットルフラスコに、実施例4の生成物(これは、予めストリッピングしてトルエンを除去した) 276 g (0.348モル、1当量)、エチレングリコール 2.8 g (0.045モル、0.13当量)、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (16.9 g、0.229モル、0.66当量)、鉱油(SN150) 276 gおよび2-エチルヘキサノール溶媒 45 gを充填する。これらの物質を、63 kPaで攪拌しつつ、90 まで加熱する。一旦、90 で圧力

50

を 17 kPa に下げ、そして 0.5 時間維持する。次いで、その圧力を 63 kPa に戻し、その温度を 130 まで上げ、この状態で、0.3 時間維持する。この温度を 200 まで上げ、0.75 時間にわたって、完全な真空を適用し、次いで、この真空を解除し、その残留物を 100 まで冷却させ、次いで、濾過する。その濾液は、560 g、収率 98.4% である。%Ca = 1.3、TBN = 39.2 および 100 粘度 = 99.6 cSt。

#### 【0088】

以下で示す実施例 13 ~ 15 は、実施例 7 の手順に従って調製した：

実施例 13 - 141 の TBN を有する実施例 5 のカルシウムオーバーベース化塩、  
実施例 14 - 152 の TBN および 0.4% の B を有する実施例 5 のホウ酸塩化カルシウムオーバーベース化塩、そして

実施例 15 - 151 の TBN を有する実施例 6 のカルシウムオーバーベース化塩。

#### 【0089】

(実施例 16)

その 2 リットルフラスコを 5 リットルフラスコで置き換えたこと以外は、実施例 1 で使用した装置を使用する。このフラスコに、ポリイソブチル (

#### 【0090】

【数 2】

#### $\overline{M}_n$ 550

、GLISSOPAL (登録商標) 550 (BASF) から誘導した) 置換フェノール 1415 g (2.2 モル、1 当量)、ドデシルフェノール 576 g (プロピレンテトラマー誘導、2.2 モル、1 当量) および 鉱油 (SN150) 904 g を充填し、そして 30 まで加熱する。圧力均等滴下漏斗を経由して、50% KOH 水溶液 9.9 g (0.09 モル、0.04 当量) を一度に加える。これらの物質を 75 まで加熱し、続いて、0.5 時間にわたって、圧力均等滴下漏斗を経由して、37% ホルムアルデヒド水溶液 (ホルマリン) 243.6 g (3.0 モル、1.36 当量) を加え、続いて、遊離ホルムアルデヒドを測定すると 2% 未満 (滴定による) になるまで、75 で、2 時間加熱する。この反応物に、サリチル酸 304 g (2.20 モル、1.0 当量) を充填し、その反応物を、還流を制御しディーン-スタークトラップを経由して反応水を排出しつつ、できるだけ素早く (0.3 時間)、140 まで加熱する。水 267 ml を集めつつ、この反応物を、140 で、1.5 時間保持する。これらの物質を、140 / 100 mmHg で、0.5 時間にわたって、真空ストリップングする。透明で金色の残留物は、生成物である。収量 = 3165 g、%K = 0.087%。質量スペクトル、GPC および  $H^1$  および  $C^{13}$  NMR により、この生成物は、1 個のサリチル酸にメチレン架橋した 2 個のメチレン架橋置換フェノール分子からなることが明らかとなる。

#### 【0091】

以下で示す実施例 17 ~ 19 は、実施例 16 の手順に従って調製した：

実施例 17 - 1 当量のポリイソブチル (分子量 550) フェノール、1 当量の  $C_{12}$  フェノール および 0.7 当量のサリチル酸をカップリングする、

実施例 18 - 1 当量のポリイソブチル (分子量 550) フェノール、2.5 当量の  $C_{12}$  フェノール および 1 当量のサリチル酸をカップリングする、そして

実施例 19 - 1 当量のポリイソブチル (分子量 550) フェノール、7.5 当量の  $C_{12}$  フェノール および 2.1 当量のサリチル酸をカップリングする。

#### 【0092】

(実施例 20)

2 リットルフラスコに、実施例 17 (1200 g、1.06 モル、1 当量)、エチレングリコール 25 g (0.4 モル、0.38 当量)、 $Ca(OH)_2$  (130 g、1.75 モル、1.65 当量) および 2-エチルヘキサノール (溶媒) 410 g を充填する。これらの物質を、減圧下 (480 mmHg) にて、攪拌しつつ、90 まで加熱し、それから、

この減圧を、0.25時間にわたって、50 mmHgまで高める。次いで、この減圧を480 mmHgに戻し、その温度を130℃まで上げる。0.2時間にわたって、追加エチレングリコール(120 g、1.93モル、1.82当量)を滴下し、次いで、48 g(1.2モル、1.13当量)が加えられるまで、ディップチューブを経由して、僅かな負圧下にて、1.0 g/分以下で、CO<sub>2</sub>を加える。CO<sub>2</sub>の添加が完了すると、このディップチューブを除去し、その温度を、50 mmHgの減圧下にて、200℃まで上げ、溶媒を除去する。その残留物を、焼結漏斗中の12 mmケイ藻土パッドで減圧濾過して、濾液(粘稠で褐色の液体)1346 gを得る。%Ca = 5.24; TBN = 156 mg KOH/g; SO<sub>4</sub>灰分 = 17.3%。

【0093】

以下で示す実施例21~23は、実施例20の手順に従って調製した：

実施例21-145のTBNを有する実施例18のカルシウムオーバーベース化金属塩、実施例22-151のTBNを有する実施例19のカルシウムオーバーベース化金属塩、そして

実施例23-183のTBNを有する実施例16のカルシウムオーバーベース化金属塩。

【0094】

(アスファルテン分散性)

以下の試験は、種々のフェノール-サリチル酸組成物により得られるアスファルテン分散性のレベルを評価する。この試験は、潤滑油が重燃料油(これは、アスファルテンを含めた残油を含有する)で汚染されると起こる問題に関する。

【0095】

アスファルテン10重量%を含有する重燃料油14.5重量%のブレンドを、Esso 150 SN基油85.5重量%とブレンドする。各試験試料は、60℃で、この混合物8 gを、試験する組成物2 gと混合して、均一混合物を調製することにより、調製する。

【0096】

各ストリップに、7.6 mm(浸漬ライン)、このラインの13 mm上(スポットライン)およびスポットラインの15.2 cm(スポットライン)上に印を付けることにより、Whatman(登録商標)ブレンドの特別に厚いクロマトグラフィー紙(ET31等級)を準備する。マイクロピペットを経由して、試験ストリップ上に、各均一化混合物の試料(15 µl)を置き、各試験ストリップを、その試験ストリップが浸漬ラインまでペンタンで浸されるように、25.4 cm x 2.5 cmの試験管(これは、ペンタンを含有する)に吊す。この試験管を密封し、その15 µlスポットを、このスポットラインに達するまで溶出し、次いで、これらのストリップを試験管から除去して、評価前に、室温で乾燥させる。

【0097】

各試験試料をベースライン(市販のオーバーベース化サリチル酸カルシウム抗ブラックペイント清浄剤)と比較する。この試料がアスファルテンを分散する性能は、そのクロマトグラム上の褐色の線条で示される；アスファルテン分散性(推測によると、抗ブラックペイント活性)が良好な程、その線条の長さが長くなり、そして、そのスポットライン上のスポットのスポット強度が低くなる。

【0098】

以下の2つの表では、このクロマトグラムの結果、本発明の実施形態である実施例8~11および20~23は、Infineumから入手できる市販のカルシウムオーバーベース化サリチル酸ベースラインSAP001と同程度かそれより優れていることが分かる。

【0099】

【表1】

10

20

30

40

実施例番号	生成物の説明	線条の長さ	スポット強度
7	2:1 ドデシルフェノール： サリチル酸 @ 300TBN	1	9
8	1:1 オクタドデシルフェノール： サリチル酸 @300TBN	2.5	6
9	2:1 オクタドデシルフェノール： サリチル酸 @240TBN	2	2
10	1:1 550 PIB フェノール：サリチル酸 @250TBN	6	2
11	2:1 550 PIB フェノール：サリチル酸 @240TBN	5	2
ベースライン, SAP001	市販のサリチレート	5	2

10

20

実施例番号	生成物の説明	線条の長さ	スポット強度
20	実施例 17 のオーバーベース化生成物	8	1
21	実施例 18 のオーバーベース化生成物	7.0	1
22	実施例 19 のオーバーベース化生成物	8	1
23	実施例 16 のオーバーベース化生成物	10	1
ベースライン, SAP001	市販のサリチレート	5	2

30

40

50

(パネルコーカー試験)

このパネルコーカー試験は、標準工業ベンチ酸化試験である。浴の側面に、秤量したアルミニウムプレートを固定し、そして325℃まで加熱する。この浴内の試験オイルを、このパネル上に定期的に跳ねかけ、次いで、跳ねかけ期間の間に、焼き付ける。試験後、このプレートを浴から除去し、ナフサで洗浄し、次いで、秤量して、試験後の重量を開始重量と比較する。その差は、堆積物の重量である；この堆積物の重量が低い程、そのオイルの抗酸化性が良好である。

【0100】

このパネルコーカー試験を使用して、3種の船舶用ディーゼル潤滑油組成物を評価する。

【0101】

潤滑剤1は、完全に調合した潤滑剤であり、これは、無灰スクシンイミド分散剤、混合ジチオリン酸亜鉛および12.3重量%の実施例11の生成物を含有する。

【0102】

潤滑剤2は、実施例11の生成物を等量の市販の280TBN Caサリチレートで置き換えたこと以外は、潤滑剤1と同じである。

【0103】

潤滑剤3は、サリチレート清浄剤を含有する市販の船舶用ディーゼル潤滑剤である。

【0104】

試験の結果は、以下の通りである。

【0105】

【表2】

潤滑剤	堆積物の量 (mg)
1	79
2	251.5
3	139.1

10

本発明の生成物を含有する潤滑剤の抗酸化性は、明らかに、市販の清浄剤を含有する他の同一の潤滑剤および市販の船舶用ディーゼル潤滑剤よりも優れている。

【0106】

(エンジン油酸化試験)

このエンジン油酸化試験は、クランクケースエンジン油の酸化耐性を評価するベンチ試験である。その試験油を、平底試験管(これは、水冷却器および中心に挿入した気体送達チューブを備えている)に入れる。そのオイル試料に、空気を吹き付けつつ、170 で維持する。7日目、10日目、12日目および14日目(試験の終わり)で、試料を取り出す。

20

【0107】

各試料採取時に、その全酸化(TAN)を測定する。TANは、オイルの酸性度を測定する。TANが高くなる程、酸性分解生成物が多く生成し、そのオイルの酸化の程度が高い。TANの上昇が遅い程、その組成物の酸化耐性が大きい。

【0108】

これらの試験試料の各々は、完全に調合した合成10W-30潤滑剤であり、これは、無灰分散剤、ジチオリン酸亜鉛およびクランクケース油で通常使用される他の添加剤を含有する。

【0109】

【表3】

30

試験試料	処理レベル								
市販の 185 TBN Ca サリチレート						6			3.21
市販の 65 TBN Ca サリチレート									5.5
市販の 285 TBN Ca サリチレート			3.07						
市販の 250 TBN 硫化 Caフェネート	3.26			1.75					
市販の 150TBN 硫化 Caフェネート				2.76			5.73		
実施例 11 (240 TBN)					2.1			5.26	
実施例 9 (239 TBN)		3.47			3			2.64	
@ 7日目での TANの上昇	6.32	3.85	3.88	6.5	4.36	3.91	9.09	3.76	3.23
@ 10日目での TANの上昇	8.95	*	5.94	9.26	5.79	5.72	12.5	5.49	4.85
@ 12日目での Tanの上昇	1022	7.05	7.49	10.5	6.35	6.63	1399	6.65	6.32
@ 14日目 (試験の終わり) での TANの上昇	1149	7.05	8.19	11.77	8.85	9.38	1411	7.21	6.79

10

20

\* 結果は、無効である

上記データから、実施例 9 および 11 は、フェネート類と比較すると、TAN の上昇をかなり遅くし (すなわち、良好な酸化防止剤であり)、特に、同じ基質レベルを基準にして比較したとき、サリチレート類と匹敵することが分かる。

【0110】

(高周波往復装置 (High Frequency Reciprocating Rig : HFRR))

この HFRR 試験は、摩耗に関する標準工業試験である。この試験は、ASTM D-6079 で記載された装置を使用する。

30

【0111】

試験は、SN150 鉱油ベース中に特定成分 5 重量% を含有するブレンドを使って、行う。その結果は、2 つの形態で示され、第一のものは、摩耗傷跡直径 (ミクロン) であり、次いで、この形状は、気圧、湿度および温度を考慮して、標準化される (WS14 結果)。この摩耗傷跡直径が小さい程、WS14 形状が良好である。400 μm 未満が合格であると考えられる。試験の結果は、以下である：

実施例 13 の生成物：WS14 258 μm、傷跡の平均 268 μm

実施例 14 の生成物：WS14 225 μm、傷跡の平均 208 μm

両方の化合物は、この試験の合格である。しかしながら、そのホウ素含有生成物は、優れた耐摩耗性能を与える。

40

【0112】

(TDI および T4 エンジン試験)

これらは、厳しい乗用車モーター油 (PCMO) エンジン試験であり、これは、ヨーロッパの最上級エンジン油仕様に合格しなければならない。これらの試験では、6 種のパッケージのマトリックスを実験し、3 種は、1.0% 灰分であり、そして 3 種は、1.4% 灰分である。同じ灰分の 3 種のパッケージは、標準フェネート / スルホネート混合物、実施例 15 の 150 TBN オーバーベース化塩または 165 TBN サリチレート (ex Infineum) のいずれかにより得られる TBN を有していた。これらのパッケージは、それ以外は、典型的な最上級のヨーロッパ PCMO 5W-30 パッケージであり、同量および同じ種類の PIB スクシンイミド分散剤、ジアルキルジチオリン酸亜鉛耐摩耗剤、

50

酸化防止剤および粘度調節剤を含有していた。

【0113】

まず、そのTDIを得る。これらは、「無害」試験として実験され、その試験の過程内にて、全てのパッケージは同じであることが分かるが、実施例15型の物質は、エンジンに無害であり、標準サリチレートまたはフェネート/スルホネートに匹敵する性能である。

【0114】

このTDI結果を表で表わす。

【0115】

【表4】

TDI 基準	フェネート/ スルホネート 1% 灰分	サリチレート 1% 灰分	実施例 15 1% 灰分	フェネート/ スルホネート 1.4% 灰分	サリチレート 1.4% 灰分	実施例 15 1.4% 灰分
メリット (66最小)	59	61	59	68	68	66
リングスリット (0.7最大)	0.13	0	0.44	0	0	0

10

このT4データもまた、以下の表で表す。

【0116】

【表5】

T4 基準	フェネート/ スルホネート 1% 灰分	サリチレート 1% 灰分	実施例 15 1% 灰分	フェネート/ スルホネート 1.4% 灰分	サリチレート 1.4% 灰分	実施例 15 1.4% 灰分
メリット (1最小)	2.22	1.69	2.94	3.62	4.52	5.14
% Vis 増加 (130最大)	116.1	211.2	170.7	201.9	107.7	148.0
EOT vis, CSt (200最大)	139.5	199.3	182.5	201.6	139.9	173.7

20

30

灰分が高いとき、実施例15を含有するパッケージは、全体的に、フェネート/スルホネートよりも良好であり、また、灰分が低いとき、全体的に、サリチレートよりも良好である。全ての灰分レベルでは、実施例15は、フェネート/スルホネートまたはサリチレートのいずれかよりも良好なメリットである。

【0117】

(OM441LA試験)

これは、ヨーロッパでの厳しい高荷重ディーゼル試験であり、これは、通常の物質では、合格するのが非常に困難である。

【0118】

【表6】

40

本発明の パッケージ2 不良な参照\* 良好な参照 E4限界  
パッケージ

ピストンメリット	<b>41.5</b>	43.3	25.9	46.6	40
ボアポリッシュ%	<b>0.5</b>	1.9	0.23	1.06	2
オイル消費 kg	<b>25.3</b>	36.6	25.2	32.5	40

\* 2 回の実験の平均

上記表は、最近のOM441LA試運転の一部を示している。パッケージ2は、市販のマルチグレード高性能ACEA E4（最新のEuropean Top-Tier HD仕様）合格調合物である。本発明のパッケージ（上記表を参照）では、パッケージ2のオーバーベース化清浄剤基質の45%を、実施例15の150TBN生成物で置き換える。他の全てのパッケージ成分（PIBスクシンイミド分散剤、ジアルキルジチオリン酸亜鉛耐摩耗剤、酸化防止剤および粘度調節剤）は、両方のパッケージについて、同じままである。実施例15で置き換えることにより、類似のピストンメリットおよび著しく低いオイル消費およびボアポリッシュが得られたことがわかる。2つの標準参照オイル（「良好」および「不良」）の結果もまた、比較のために示している。

【0119】

（エンジン油ベンチ試験）

標準Top Tier Heavy Duty Dieselパッケージ（以下の表の「スルホネート/フェネート」）を、一連のベンチ試験で実験した。次いで、それを、全てのオーバーベース化清浄剤（フェネートおよびスルホネート）を以下で置き換えた同じパッケージと比較した：実施例15の150TBN 550Mn PIBフェノール清浄剤（以下の表では、「550PIB」）；実施例14のホウ素化550Mn PIBフェノール清浄剤（以下の表では、「ホウ酸塩化550Pib」）；および実施例7のドデシルフェノール清浄剤（以下の表では、「C<sub>12</sub>」）。他の全てのパッケージ成分（PIBスクシンイミド分散剤、ジアルキルジチオリン酸亜鉛耐摩耗剤、酸化防止剤および粘度調節剤）は、全てのパッケージについて、同じままである。

【0120】

【表7】

	スルホネート/ フェネート n	550 PIB	ホウ酸塩化 550 PIB	C <sub>12</sub>
PDSC	56.6	57.8	58.4	<b>50.6</b>
VW シール張力	52.2	47.1	44	<b>54.8</b>
VW 伸長 (elong)	37.7	39.6	44.7	<b>46.6</b>
苛酷 VW 張力	8.2	7.2	<b>9.3</b>	6.9
苛酷 VW 伸長	192	179.3	<b>204.5</b>	170.1
酸化/ニトロ化 C=O 増加	-31.23	-16.65	-11.92	<b>29.02</b>
酸化/ニトロ化 RONO2	17	15.1	18.3	<b>22.3</b>
GF-2 TEOST	54.8	39.3	38.1	<b>46.9</b>

第一試験（PDSC）は、圧力示差走査熱量試験であり、これは、潤滑油工業における標準試験である（CECL-85、T-99）。この試験では、オイルを高温に加熱し、そのオイルが分解し始めるときまでの時間を測定する。この時間が長い程、良好である。実施例15の550Mn PIB系清浄剤（上記表では、「550PIB」）および実施例

10

20

30

40

50

14のホウ酸塩清浄剤は、このスルホネート/フェネートベースラインよりも僅かに良好であるが、実施例7のドデシル清浄剤は、ずっと悪い。これは、本発明の清浄剤にあるアルキル鎖長が好ましくは $C_{18}$ 以上であることを示す他の例である。

【0121】

次の4つの列は、フォルクスワーゲンエンジンシールを使用するシール膨潤試験に関する。この標準試験において、列2および3では、数値が低い程、良好である。この標準試験では、実施例7の $C_{12}$ 清浄剤は、実施例15の550PIB清浄剤または実施例14のそのホウ酸塩誘導体よりも悪いことが分かる。苛酷試験において、列4および5では、数値が高い程、良好である。ここでは、実施例7の $C_{12}$ 清浄剤は、この場合もやはり、最悪であり、実施例15の550PIB清浄剤は、無害w.r.t標準パッケージを示すが、実施例14のそのホウ酸塩誘導体は、この標準よりも良好である。これは、本発明の化合物にあるアルキル鎖長が好ましくは $C_{18}$ 以上であることを示す別の例であり、そして、ホウ素化の利点を示す例である。

10

【0122】

列6および7は、酸化試験であり、この場合、その試料を、145で、22時間にわたって、 $NO_x$ でパージし、その試験の前後に、FTIRにより、その $C=O$ 領域および $R-O-NO_2$ 領域をモニターする。これらの領域が増えると、悪い。この標準試験では、実施例7の $C_{12}$ 清浄剤は、実施例15の550MnPIB清浄剤および実施例14のそのホウ酸塩誘導体よりも悪いことが分かる。これは、本発明の化合物にあるアルキル鎖長が好ましくは $C_{18}$ 以上であることを示す別の例である。

20

【0123】

列8は、TEOST試験である。この試験では、その試料内で、200~480から、鋼鉄製ロッドを循環し、そのロッド上およびオイル内で形成された堆積物の量を測定する。これらの堆積物が少ない程、良好である。この試験では、全ての試料は、標準よりも良好であるが、実施例7の $C_{12}$ 清浄剤は、本発明の実施例のうちで最も不良である。これは、本発明の化合物にあるアルキル鎖長が好ましくは $C_{18}$ 以上であることを示す別の例である。

【0124】

上記物質の一部は、最終調合物中にて相互作用し得、その結果、その最終調合物の成分は、最初に加えたものとは異なり得ることが知られている。例えば、(例えば、清浄剤の)金属イオンは、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使用目的で使用する際に形成される生成物を含めて、簡単には記述され得ない。それにもかかわらず、このような全ての変性および反応生成物は、本発明の範囲内に包含される；本発明は、上記成分を混合することにより調製された組成物を包含する。

30

【0125】

上で引用した各文献の内容は、本明細書中で参考として援用されている。実施例を除いて、他に明らかに指示がなければ、物質の量を特定している本記述の全ての数値量、反応条件、分子量、炭素原子数などは、「約」という用語により修飾されることが分かる。他に指示がなければ、本明細書中で言及した各化学物質または組成物は、その異性体、副生成物、誘導体、および市販等級の物質中に存在すると通常考えられているような他のこのような物質を含有し得る、市販等級の物質であると解釈されるべきである。しかしながら、各化学成分の量は、他に指示がなければ、市販等級の物質に通例存在し得る任意の溶媒または希釈油を除いて、提示されている。本明細書中で示した上限および下限の量、範囲および比は、別個に組み合わせられ得ることが分かる。本明細書中で使用する「本質的になる」との表現には、問題の組成物の基本的で新規な特性に著しく影響を与えない物質が含まれていてもよい。

40

【0126】

本発明は、その好ましい実施形態に関連して説明しているものの、それらの種々の変更は、本明細書を読めば、当業者に明らかことが理解されるべきである。従って、本明細書

50

中で開示の発明は、添付の特許請求の範囲に入るこれらの変更を含むべく意図されていることが理解されるべきである。

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
6 March 2003 (06.03.2003)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 03/018728 A1

- (51) International Patent Classification: C10M 159/22, C07C 65/105 (74) Agents: MUNSON, Jeffrey, F. et al.; The Lubrizol Corporation, 29400 Lakeland Boulevard, Wickliffe, OH 44092-2298 (US).
- (21) International Application Number: PCT/US02/26592 (81) Designated States (national): AF, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TH, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) International Filing Date: 21 August 2002 (21.08.2002) (84) Designated States (regional): European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IT, LI, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 60/314,825 24 August 2001 (24.08.2001) US
- (71) Applicant (for all designated States except US): THE LUBRIZOL CORPORATION [US/US]; 29400 Lakeland Boulevard, Wickliffe, OH 44092-2298 (US).
- (72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (for US only): MORETON, David, J. [GB/GB]; Chevin Brae off Chevin Road, Millford, Belper, Derbyshire DE56 0Q11 (GB); COOK, Stephen, J. [GB/GB]; 3 Ridgeway-on-the-Hill, Ambergate, Belper, Derbyshire DE56 2LA (GB); CRESSEY, David [GB/GB]; 27 Bradwell Way, Belper, Derbyshire DE56 1NJ (GB).
- Published: — with international search report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 03/018728 A1

(54) Title: LINEAR COMPOUNDS CONTAINING PHENOLIC AND SALICYLIC UNITS

(57) Abstract: A linear compound and a metal salt or boron-containing metal salt thereof contains one or more carboxyl-containing phenol units or derivatives thereof and one or more on average at least C<sub>8</sub> hydrocarbyl-substituted hydroxyaromatic units or derivatives thereof connected by one or more divalent bridging groups. A concentrate contains the linear compound or metal salt thereof and an organic diluent. A lubricating oil composition contains a minor amount of the linear compound or metal salt thereof and a major amount of a lubricating oil. Additional embodiments of the invention are processes to make the linear compound and the metal salt thereof.

WO 03/018728

PCT/US02/26592

TITLE: LINEAR COMPOUNDS CONTAINING PHENOLIC AND  
SALICYLIC UNITS

5

FIELD OF THE INVENTION

This invention relates to linear compounds in the form of oligomers or polymers containing substituted phenol units and unsubstituted or substituted salicylic acid units. These compounds and metal salts of these compounds are useful as additives for lubricants.

10

BACKGROUND OF THE INVENTION

Lubricating oil compositions for gasoline fueled engines and diesel engines typically contain a variety of additives such as detergents and dispersants, antiwear agents, etc. Lubricating oils for medium- or low-speed diesel engines are known and will typically contain a range of additives which will perform a variety of functions: for example they may comprise dispersants to minimize deposit formation in various parts of the engine or detergent additives. However contamination of these lubricating oil compositions with unburned residual fuel oil is a problem recognized in the industry. This leads to severe engine cleanliness problems in service, which is sometimes referred to as "black paint." The problem is particularly widespread in 4-stroke trunk-piston engines where dirty cam boxes and crankcases are encountered. However, the problem is not confined to 4-stroke engines; 2-stroke crosshead engines can also suffer from the problem. These 2-stroke engines will usually use two separate lubricating oils, one for the crankcase and one for the cylinder, but it is in the crankcase where the heavy deposits potentially occur. It might be expected that the problem would be overcome simply by using more of the conventional dispersant additive in the lubricating oil, but this measure has met with very limited success.

15

20

25

Acidity in lubricating oil is another long-recognised problem. In the operation of the internal combustion engine by-products from the combustion chamber often blow by the piston and admix with the lubricating oil. Additives are generally employed to neutralise the acidic materials and disperse sludge within the lubricating oil. Examples

30

WO 03/018728

PCT/US02/26592

are overbased alkaline earth metal sulfurized hydrocarbyl-substituted phenates, salicylates, naphthenates and sulfonates. The term "overbased" is generally used to describe those alkaline earth metal hydrocarbyl-substituted salts in which the ratio of the number of equivalents of the alkaline earth metal moiety to the number of equivalents of the acid moiety is greater than one. The ratio is usually greater than 1.2 and may be as high as 4.5 or greater. In contrast, the equivalent ratio of alkaline earth metal moiety to acid moiety in "normal" or "neutral" alkaline earth metal hydrocarbyl-substituted salts is one, and in "low-based" salts is less than one. The metal ratio is referred to herein by the term "MR." The overbased material usually contains greater than 20% in excess of the alkaline earth metal present in the corresponding neutral material. For this reason overbased alkaline earth metal hydrocarbyl-substituted salts have a greater capability for neutralising acidic matter than do the corresponding neutral alkaline earth metal hydrocarbyl-substituted salts, though not necessarily an increased detergency power. The degree of overbasing is expressed as "Total Base Number" or TBN, which is also sometimes referred to as Alkalinity Value or AV, and is measured by the method of ASTM Procedure D-2896.

International publications WO 99/25677 and WO 99/25793 disclose calixarenes containing within the calixarene ring at least one salicylic acid. The use of these compounds as fuel additives and lubricant additives is disclosed. Metal salts of these compounds as well as the use of such metal salts as lubricant additives are disclosed. These references indicate that in order to provide the calixarene ring structure it is necessary to use a reaction mixture containing at least 50% by weight solvent, preferably at least 80% by weight solvent, more preferably at least 90% by weight solvent. The references indicate that at solvent concentrations well below 50% by weight linear molecules are formed.

Copending U.S. Patent Application Serial Number 09/802,500 filed March 9, 2001, relates to linear phenol-salicylic acid condensation products used as lubricant and fuel additives.

European Patent Publication EP 0708171 A2 relates to lubricants containing metal salts, preferably overbased salts, of hydrocarbyl-substituted carboxyalkylene-linked

WO 03/018728

PCT/US02/26592

phenols, dihydrocarbyl esters of alkylene dicarboxylic acids, the alkylene group being substituted with a hydroxy group and an additional carboxylic acid group, or alkylene-linked polyaromatic molecules, the aromatic moieties whereof comprise at least one hydrocarbyl-substituted phenol and at least one carboxy phenol, where the hydrocarbyl groups are of sufficient length to provide oil solubility to the salts and the salts exhibit good asphaltene suspension for marine diesel applications.

One object of this invention is to provide dispersant and detergent compositions for use in lubricating oil compositions.

Another object is to provide lubricating oil compositions with improved dispersancy performance, particularly with respect to reduction or elimination of "black paint" deposits.

It has now been found that considerably improved performance with respect to reduction or elimination of 'black paint' can be obtained with the compositions of this invention wherein the phenolic segments are substituted with hydrocarbyl groups containing on average at least 18 carbon atoms. It has also been observed that these provide excellent antioxidant properties. Moreover, we have also found that this effect is so marked that the phenolic sections may not have to be purely C<sub>18</sub> or greater substituted hydrocarbyl phenols, they can be mixtures of lower than C<sub>18</sub> and greater than C<sub>18</sub> substituted hydrocarbyl phenols with no loss in anti-black paint performance, and possible economic advantages.

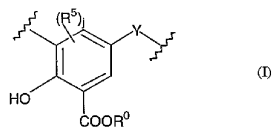
One of the main contributors to the sulfur and phosphorus level in a crankcase engine oil is the zinc dithiophosphate (ZDTP) antiwear agent. When the novel C<sub>18-18+</sub> alkylphenol-formaldehyde-salicylic acid resin compounds of this invention are overbased in the presence of boric acid so as to contain boron in the end overbased product, these are both good antiwear agents and detergents which can partially or fully replace ZDTP antiwear agents and sulfur-containing overbased detergents. The ZDTP antiwear agent level in the crankcase engine oil may be reduced, thus lowering the phosphorus and sulfur content of the crankcase engine oil. The sulfur level will be reduced further by the presence of sulfur free novel boron containing compound rather than traditional sulfur containing overbased detergents such as phenates and sulphonates.

WO 03/018728

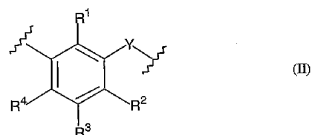
PCT/US02/26592

SUMMARY OF THE INVENTION

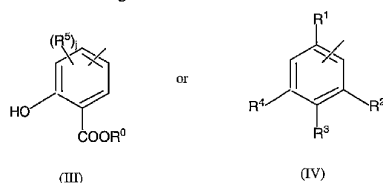
This invention relates to a linear compound comprising m units of formula (I)



and n units of the formula (II)



5 joined together, each end of the compound having a terminal unit which is independently hydrogen or one of the following formulae



10 wherein at least one of the terminal units is formula (III) or (IV); Y is a divalent bridging group which may be the same or different in each unit and that joins together units of formulae (I)-(IV); R<sup>0</sup> is hydrogen or a hydrocarbyl group, R<sup>5</sup> is hydrogen or a hydrocarbyl, j is 1 or 2; R<sup>2</sup> is hydrogen, a hydrocarbyl or a hetero-substituted hydrocarbyl group; either R<sup>1</sup> is hydroxyl and R<sup>2</sup> and R<sup>4</sup> are independently either hydrogen, hydrocarbyl or hetero-substituted hydrocarbyl, or R<sup>2</sup> and R<sup>4</sup> are hydroxyl and R<sup>1</sup> is either

15 hydrogen, hydrocarbyl or hetero-substituted hydrocarbyl provided that at least one of R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> is hydrocarbyl containing on average at least 18 carbon atoms; m + n is at least 1; wherein on average the compound contains at least one unit of formula (I) or (III) and at least one unit of formula (II) or (IV); and the compound has a ratio of total number

WO 03/018728

PCT/US02/26592

of units of formulae (I) and (III) to total number of units of formulae (II) and (IV) of about 0.1:1 to about 2:1. The invention further provides for metal salts of the foregoing compounds including boron-containing metal salts. The linear compounds and salts are useful as lubricant additives.

5 In engine oils for passenger cars and trucks there is pressure by original engine manufacturers to reduce the sulphur and phosphorus levels due to the possibility of sulphur and phosphorus compounds interfering with the functioning of exhaust emission treatment devices. The novel C<sub>18</sub> or greater alkylphenol-formaldehyde resin compounds which contain within the oligomer at least one salicylic acid unit are sulphur-free, so once  
10 overbased, will offer an advantage over more traditional sulphur containing overbased detergents such as phenates and sulphonates.

One of the main contributors to the sulphur and phosphorus level in a crankcase engine oil is the zinc dithiophosphate (ZDTP) antiwear agent. We have found that if the novel C<sub>18</sub> or greater alkylphenol-formaldehyde resin compounds which contain within the  
15 oligomer at least one salicylic acid unit are overbased in the presence of boric acid, so as to contain around 0.4%B in the end overbased product, these are good antiwear agents. This can allow the ZDTP antiwear agent level in the crankcase engine oil to be lowered, thus lowering the phosphorus and sulphur level of the crankcase engine oil. The sulphur level will be lowered still further by the presence of the sulphur-free novel boron-  
20 containing compound just described, rather than traditional sulphur containing overbased detergents such as phenates and sulphonates.

The inventive linear compounds, at least in one embodiment, are useful in the inventive lubricating oil compositions as surfactants and/or antioxidants. The metal salts, including the boron-containing metal salts, of the inventive linear compounds are useful  
25 in the inventive lubricating oil compositions, at least in one embodiment, as detergents or as both detergents and antiwear agents and in one embodiment, in reducing black paint in low- or medium-speed diesel engines.

WO 03/018728

PCT/US02/26592

DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

The term "hydrocarbyl" denotes a group having a carbon atom directly attached to the remainder of the molecule and having a hydrocarbon or predominantly hydrocarbon character within the context of this invention. Such groups include the following:

5 (1) Purely hydrocarbon groups; that is, aliphatic, (e.g., alkyl or alkenyl), alicyclic (e.g., cycloalkyl or cycloalkenyl), aromatic, aliphatic- and alicyclic-substituted aromatic, aromatic-substituted aliphatic and alicyclic groups, and the like, as well as cyclic groups wherein the ring is completed through another portion of the molecule (that is, any two indicated substituents may together form an alicyclic group). Such groups are  
10 known to those skilled in the art. Examples include methyl, ethyl, octyl, decyl, octadecyl, cyclohexyl, phenyl, etc.

(2) Substituted hydrocarbon groups; that is, groups containing non-hydrocarbon substituents which do not alter the predominantly hydrocarbon character of the group. Those skilled in the art will be aware of suitable substituents.  
15 Examples include hydroxy, nitro, cyano, alkoxy, acyl, etc.

(3) Hetero groups; that is, groups which, while predominantly hydrocarbon in character, contain atoms other than carbon in a chain or ring otherwise composed of carbon atoms. Suitable hetero atoms will be apparent to those skilled in the art and include, for example, nitrogen, oxygen and sulfur.

20 In general, no more than about three substituents or hetero atoms, and preferably no more than one, will be present for each 10 carbon atoms in the hydrocarbyl group.

The terms "hydrocarbon" and "hydrocarbon-based" have the same meaning and can be used interchangeably with the term hydrocarbyl when referring to molecular groups having a carbon atom attached directly to the remainder of a molecule.

25 The term "lower" as used herein in conjunction with terms such as hydrocarbyl, alkyl, alkenyl, alkoxy, and the like, is intended to describe such groups that contain a total of up to 7 carbon atoms.

The term "oil-soluble" refers to a material that is soluble in mineral oil to the extent of at least about one gram per liter at 25°C.

WO 03/018728

PCT/US02/26592

The term "TBN" refers to total base number. This is the amount of acid (perchloric or hydrochloric) needed to neutralize all or part of a material's basicity, expressed as milligrams of KOH per gram of sample, measured by ASTM Procedure D-2896.

#### 5 The Linear Compounds

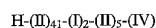
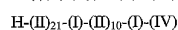
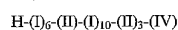
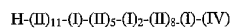
The inventive linear compounds are in the form of linear oligomers or polymers containing units represented by the formulae (I), (II), (III) and (IV) depicted hereinabove. These compounds are comprised of units represented by formulae (I) and (II) connected to each other. At each end of the compound is a terminal unit which is independently  
 10 hydrogen or one of the formulae represented by (III) or (IV) wherein at least one of the terminal units is formula (III) or (IV). The units represented by formulae (I) and (II) may be distributed in random or block patterns. Preferably, the compound contains on average at least one unit represented by formulae (I) or (III) and at least one unit represented by formulae (II) or (IV). For example, the linear compounds may include one  
 15 or more block of units corresponding to -(II)(II)-, -(II)(II)(II)-, -(II)(II)(II)(II)-, etc.

Examples of the inventive compounds include the following:

H-(I)-(IV)  
 H-(II)<sub>2</sub>-(III)  
 H-(I)-(II)-(III)  
 20 H(III)-(I)-(IV)  
 H-(II)<sub>3</sub>-(III)  
 H-(I)-(II)<sub>2</sub>-(III)  
 H-(I)-(II)<sub>3</sub>-(III)  
 H-(I)-(II)<sub>4</sub>-(III)  
 25 H-(I)-(II)<sub>3</sub>-(I)-(II)-(III)  
 H-(I)-(II)-(I)<sub>2</sub>-(II)<sub>3</sub>-(IV)  
 H-(II)-(I)<sub>2</sub>-(II)<sub>3</sub>-(I)-(III)  
 H-(I)-(II)<sub>2</sub>-(I)-(II)<sub>2</sub>-(III)  
 H-(II)-(I)(II)<sub>3</sub>-(IV)  
 30 H-(I)-(II)<sub>6</sub>-(I)-(II)<sub>3</sub>-(IV)

WO 03/018728

PCT/US02/26592



5 The total number of units represented by formula (I) in the inventive linear compound is m, and the total number of units represented by formula (II) is n. The sum of m + n is at least 1, in one embodiment at least 2, in one embodiment at least 3, in one embodiment at least about 4, in one embodiment at least about 5, in one embodiment at least about 6, in one embodiment at least about 7, and in one embodiment at least about 8. The total of m  
10 + n may range from 1, often from about 2 to about 50, and in one embodiment about 3 to about 50, and in one embodiment about 4 to about 50, and in one embodiment about 5 to about 50, and in one embodiment about 6 to about 50, and in one embodiment about 7 to about 50, and in one embodiment 1 to about 40, and in one embodiment 1 to about 30, and in one embodiment 1 to about 20. The ratio of total number of units of formula (I)  
15 and (III) to total number of units of formulae (II) and (IV) in the compound ranges from about 0.1:1 to about 2:1, and in one embodiment about 0.1:1 to about 1:1, and in one embodiment about 0.1:1 to about 0.5:1, and in one embodiment 0.1:1 to about 0.3:1, and in one embodiment about 0.14-0.15:1.

In formulae (I) and (II), each Y is a divalent bridging group that joins together the  
20 units of formulae (I)-(IV) and that may independently be represented by the formula  $(\text{CHR}^6)_d$  in which  $\text{R}^6$  is either hydrogen or hydrocarbyl and d is an integer which is at least 1. In one embodiment,  $\text{R}^6$  contains 1 to about 6 carbon atoms, and in one embodiment 1 or 2 carbon atoms, and in one embodiment it is methyl. In one  
25 embodiment, d is from 1 to about 4. Y may optionally be sulfur rather than  $(\text{CHR}^6)_d$  in up to 50% of the units, such that the amount of sulfur incorporated in the molecule is up to 50 mole %. In one embodiment, the amount of sulfur is between 8 and 20 mole %, and in one embodiment the compound is sulfur-free.

In formulae (I) and (III),  $\text{R}^9$  is hydrogen or a hydrocarbyl (e.g., alkyl) group of 1 to  
30 about 6 carbon atoms, and in one embodiment 1 or 2 carbon atoms.  $\text{R}^5$  is hydrogen or a hydrocarbyl group of 1 to about 10 carbon atoms, and in one embodiment 1 to about 6

WO 03/018728

PCT/US02/26592

carbon atoms, and in one embodiment 1 to about 3 carbon atoms, and in one embodiment 1 to about 8 carbon atoms, and in one embodiment 1 to about 2 carbon atoms.

In formulae (II) and (IV), R<sup>3</sup> is hydrogen or a hydrocarbyl of 1 to about 200 carbon atoms, and in one embodiment 1 to about 100 carbon atoms, and in one embodiment 1 to about 60 carbon atoms, and in one embodiment 1 to about 30 carbon atoms, and in one embodiment 1 to about 18 carbon atoms, in one embodiment about 12 carbon atoms, and in one embodiment on average at least 18 carbon atoms. R<sup>3</sup> may be dodecyl or derived from propylene tetramer. R<sup>3</sup> may be hetero-substituted. The hetero atoms or groups may be -O- or -NH-. In one embodiment, R<sup>3</sup> is an alkoxyalkyl group; either R<sup>1</sup> is hydroxyl and R<sup>2</sup> and R<sup>4</sup> are independently either hydrogen, hydrocarbyl or hetero-substituted hydrocarbyl, or R<sup>2</sup> and R<sup>4</sup> are hydroxyl, and R<sup>1</sup> is either hydrogen, hydrocarbyl or hetero-substituted hydrocarbyl. The hydrocarbyl and hetero-substituted hydrocarbyl groups independently contain 1 to about 200 carbon atoms, and in one embodiment 1 to about 100 carbon atoms, and in one embodiment 1 to about 60 carbon atoms, and in one embodiment 1 to about 30 carbon atoms, and in one embodiment 1 to about 18 carbon atoms, and in one embodiment 1 to about 12 carbon atoms, and in one embodiment 1 to about 6 carbon atoms. The hetero substituents may be -O- or -NH-, provided that at least one of R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> is hydrocarbyl containing on average at least 18 carbon atoms and preferably at least 30 carbon atoms.

In one embodiment, Y is CH<sub>2</sub>; R<sup>1</sup> is hydroxyl; R<sup>2</sup> and R<sup>4</sup> are hydrogen; R<sup>3</sup> is a hydrocarbyl group of about 18 to about 200 carbon atoms, often to about 60 carbon atoms, and in one embodiment about 18 to about 45 carbon atoms, and in one embodiment about 18 to about 30 carbon atoms, and in one embodiment from about 30, often from about 40 to about 100 carbon atoms, and in one embodiment about 30 to about 60 carbon atoms; R<sup>0</sup> is hydrogen; R<sup>5</sup> is hydrogen; j is 1; and m + n has a value of at least 1, and in one embodiment at least 2, and in one embodiment at least about 3; and m is 0, 1 or 2, and in one embodiment m is 1.

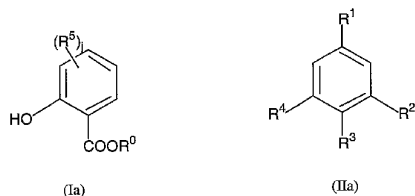
In one embodiment, either or both of the terminal groups represented by the formulae (III) and (IV) has a -CH<sub>2</sub>OH group attached to the aromatic ring in an ortho position relative to the hydroxyl group.

WO 03/018728

PCT/US02/26592

In an embodiment of the present invention the linear compound contains one or more units of formulae (II) and (IV) wherein a portion of said units have a  $R^3$  hydrocarbyl group containing about 8 to about 20 carbon atoms and a remaining portion of said units having a  $R^3$  hydrocarbyl group containing about 21 to about 45 carbon atoms where the  $R^3$  hydrocarbyl groups from the said portions on average contain at least 18 carbon atoms. This linear compound having  $R^3$  groups containing on average at least 18 carbon atoms can be prepared in several ways. The compound can be prepared from a mixture of starting units of formulae (II) and (IV) having  $R^3$  groups with different numbers of carbon atoms such as  $C_{12}$  and  $C_{40}$   $R^3$  groups. The compound can also be prepared by mixing two or more compounds where each of these compounds is prepared from units of formulae (II) and (IV) having a  $R^3$  group with a given number of carbon atoms; e.g., the compound is prepared by mixing compound 1 and compound 2 where compound 1 contains  $C_{12}$   $R^3$  groups and compound 2 contains  $C_{40}$   $R^3$  groups.

The process for making the inventive linear compounds comprises reacting together optionally in an organic solvent, in the presence of a basic catalyst, compounds of the formulas (Ia) and (IIa)



with an aldehyde of the formula  $O=CHR^6$ , and optionally sulfur; where  $R^0$  to  $R^6$  and  $j$  are as defined previously.

The formaldehyde may be paraformaldehyde, an aqueous solution of aldehyde (formalin), or a solution of an aldehyde in methanol.

The basic catalyst may be an alkali or alkaline earth metal hydroxide such as sodium hydroxide, potassium hydroxide, and the like; ammonia; or a hindered amine. The hindered amines that are useful include tetra alkyl ammonium hydroxides such as

WO 03/018728

PCT/US02/26592

tetra methyl ammonium hydroxide, tetrabutyl ammonium hydroxide, and the like, as well as the trialkyl monoamines such as triethyl amine, and the like. The molar ratio of the basic catalyst to the number of moles of compound represented by formula (IIa) may range from about 0.005:1 to about 0.5:1, and in one embodiment about 0.02:1 to about 0.3:1, and in one embodiment about 0.02-0.04:1.

Alternatively, the basic catalyst may be a basic ion exchange resin such as the AMBERLITE® resins provided by Rohm & Haas or the DOWEX® resins provided by Dow. These are macroreticular resins which are strongly basic in nature and have moderate porosities. Specific resins that may be used include Amberlite IRA 410 and Dowex 550 OH. These resins may be used at a concentration of about 0.1 to about 30% by weight based on the overall weight of the reaction mixture, and in one embodiment about 0.1 to about 10% by weight.

As noted hereinabove, the reaction of this invention may be conducted in the presence of an organic solvent such as toluene, a mineral oil, or a mixture thereof. Frequently, the concentration of organic solvent (if used) in the reaction mixture is up to about 48% by weight of the reaction mixture, and in one embodiment from about 5% to about 48% by weight, and in one embodiment about 15% to about 48% by weight, and in one embodiment about 30% to about 48% by weight of the reaction mixture. In one embodiment, the solvent comprises about 32% to about 46% by weight of the reaction mixture, and in one embodiment about 35% to about 45% by weight.

The reactants corresponding to (Ia) and (IIa) may be combined with the aldehyde simultaneously or stepwise.

In one preferred embodiment, the compounds corresponding to formula (IIa) are permitted to oligomerize, at least partially, before adding the compounds corresponding to formula (Ia) to the reaction mixture. Thus, in this embodiment of the inventive process, the compound corresponding to formula (IIa) is mixed with the solvent (if used) and reacted with the aldehyde in the presence of the basic catalyst prior to the addition of the compound corresponding to formula (Ia). As a result, the inventive linear compounds of this embodiment will contain at least one block of one or more units corresponding to formula (IIa) linked to each other. For example, the inventive linear compounds may

WO 03/018728

PCT/US02/26592

have one or more blocks of units corresponding to -(IIa)-(IIa)(IIa)-, -(IIa)(IIa)(IIa)-, -(IIa)(IIa)(IIa)(IIa)-, etc.

#### Metal Salts of the Linear Compounds

In one embodiment of the invention, low based, neutral or overbased salts of the inventive linear compounds are provided. The process for making the low-based or neutral salts comprises the steps of: (I) forming a mixture of components (A) and (C); and (II) adding a metal base (B) to the mixture of components (A) and (C), the addition of the metal base (B) to the mixture of (A) and (C) being in a single addition or in a plurality of additions, steps (I) and (II) being performed concurrently or sequentially.

Component (A) may be either (i) the inventive linear compound having at least one substituent hydroxyl group available for reaction with a metal base, or (ii) a low-based or neutral metal salt of the inventive linear compound having at least one substituent hydroxyl group available for reaction with the metal base.

Component (B) is a metal base. The metal moiety may be an alkali or alkaline earth metal, and in one embodiment an alkaline earth metal. The metal may be calcium, magnesium or barium, and in one embodiment it is calcium. The base moiety may be an oxide or a hydroxide. A calcium base may be added, for example, in the form of quick lime (CaO) or in the form of slaked lime (Ca(OH)<sub>2</sub>) or mixtures of the two in any proportion. Component (B) may be added in whole to the initial reactants or in part to the initial reactants and the remainder in one or more further additions at intermediate points during the reaction.

Component (C) is solvent comprising either component (C-1) or (C-2). Component (C-1) is either (i) a polyhydric alcohol having about 2 to about 4 carbon atoms, (ii) a di- (C<sub>3</sub> or C<sub>4</sub>) glycol, (iii) a tri- (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) glycol or (iv) a mono- or poly-alkylene glycol alkyl ether of the formula:



wherein in the formula (V), R<sup>1</sup> is an alkyl group of 1 to about 6 carbon atoms, R<sup>2</sup> is an alkylene group of 1 to about 6 carbon atoms; R<sup>3</sup> is hydrogen or an alkyl group of 1 to about 8 carbon atoms, and f is an integer from 1 to about 6. Examples include the monomethyl or dimethyl ethers of ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol or

WO 03/018728

PCT/US02/26592

tetraethylene glycol. A useful compound is methyl diglycol. Mixtures of glycol ethers and glycols may be used. The polyhydric alcohol may be either a dihydric alcohol, for example ethylene glycol or propylene glycol, or a trihydric alcohol, for example glycerol.

The di- (C<sub>3</sub> or C<sub>4</sub>) glycol may be dipropylene glycol, and the tri- (C<sub>2</sub> to C<sub>4</sub>) glycol may be triethylene glycol.

5 In one embodiment, component (C-1) further comprises: (a) a hydrocarbon solvent; or (b) either (i) water, (ii) a monohydric alcohol of 1 to about 20 carbon atoms, (iii) a ketone having up to 20 carbon atoms, (iv) a carboxylic ester having up to 10 carbon atoms, (v) an aliphatic, alicyclic or aromatic ether having up to 20 carbon atoms, or a  
10 mixture of two or more of (i) to (v). Examples include methanol, 2-ethyl hexanol, cyclohexanol, cyclohexanone, benzyl alcohol, ethyl acetate and acetophenone.

Component (C-2) is a monohydric alcohol of 1 to about 4 carbon atoms in combination with a hydrocarbon solvent.

The hydrocarbon solvent may be aliphatic or aromatic. Examples of suitable  
15 hydrocarbon solvents include toluene, xylene, naphtha and aliphatic paraffins, for example hexane, and cycloaliphatic paraffins.

In one embodiment, it is useful to incorporate an oil of lubricating viscosity as a supplemental solvent. The oil may be an animal, vegetable or mineral oil. The oil may be a petroleum derived lubricating oil, such as a naphthenic base, paraffin base or mixed  
20 base oil. Solvent neutral oils may be used. The oil may be a synthetic oil. Suitable synthetic oils include synthetic ester oils, which oils include diesters such as di-octyl adipate, di-octyl sebacate and tri-decyladipate, or polymeric hydrocarbon oils, for example liquid polyisobutenes and poly-alpha olefins.

Useful solvents (C) include ethylene glycol, a mixture of ethylene glycol and 2-  
25 ethyl hexanol, and a mixture of methanol and toluene.

In one embodiment, the invention includes a process for the production of overbased metal salts of the inventive linear compounds which comprises the foregoing process for making a low based or neutral metal salt of the inventive linear compound but with the addition of the following step: (III) adding (D) carbon dioxide to the mixture of  
30 components (A), (B) and (C) subsequent to each addition of component (B). The carbon

WO 03/018728

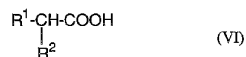
PCT/US02/26592

dioxide may be added in the form of a gas or a solid, preferably in the form of a gas. In gaseous form it may be blown through the reaction mixture.

The weight ratio of component (A) to component (C) may be from about 10 to about 65 parts by weight of (A) per 100 parts by weight of (C), and in one embodiment  
 5 about 20 to about 60 parts by weight of (A) per 100 parts by weight of (C). The ratio of mole equivalents of component (B) to mole equivalents of component (A) may be from about 0.05 to about 20 mole equivalents of (B) per mole equivalent of (A), and in one embodiment about 0.08 to about 18 mole equivalents of (B) per mole equivalent of (A).  
 10 The ratio of the number of moles of metal in component (B) to the number of moles of carbon dioxide in (D) may be from about 0.3 to about 1.6 moles of metal in (B) per mole of carbon dioxide in (D), and in one embodiment about 0.55 to about 1.3 moles of metal in (B) per mole of carbon dioxide in (D).

In one embodiment, the reaction mixture may include component (E). Component (E) is either (i) a carboxylic acid containing from about 6 to about 100 carbon  
 15 atoms or an anhydride thereof, (ii) a di- or polycarboxylic acid containing from about 36 to about 100 carbon atoms or an anhydride thereof, (iii) a hydrocarbyl-substituted sulphonic acid or an anhydride thereof, (iv) a hydrocarbyl-substituted salicylic acid or an anhydride thereof, (v) a hydrocarbyl-substituted naphthenic acid or an anhydride thereof,  
 20 (vi) a hydrocarbyl-substituted phenol or (vii) a mixture of any two of (i) to (vi). Component (E) may be added during step (I), (II) or (III), or prior to or subsequent to any of the foregoing steps. In one embodiment, component (E) is added during step (I). When component (E) is used, it may be used in an amount of up to about 40% by weight based on the combined weight of components (A), (B), (C), (D) and (E), and one  
 25 embodiment from about 2 to about 38% by weight, and in one embodiment from about 12 to about 27% by weight.

Component (i) of component (E) may be an acid having the formula:



wherein in formula (VI), R<sup>1</sup> is an alkyl or alkenyl group of about 10 to about 24 carbon atoms, and R<sup>2</sup> is either hydrogen, an alkyl group of 1 to about 4 carbon atoms or a -

WO 03/018728

PCT/US02/26592

CH<sub>2</sub>COOH group. R<sup>1</sup> may be an unbranched alkyl or alkenyl group. Examples of the saturated acids that may be used include capric, lauric, myristic, palmitic, stearic, isostearic, arachidic, behenic and lignoceric acids. Examples of the unsaturated acids that may be used include lauroleic, myristoleic, palmitoleic, oleic, gadoleic, erucic, ricinoleic, 5 linoleic and linolenic acids. Mixtures of any of the foregoing acids may also be employed, for example, ripe top fatty acids. Suitable mixtures of acids are those commercial grades containing a range of acids, including both saturated and unsaturated acids. Such mixtures may be obtained synthetically or may be derived from natural products, for example, tall, cotton, ground nut, coconut, linseed, palm kernel, olive, palm, 10 castor, soybean, sunflower, herring and sardine oils and tallow. In one embodiment, component (i) of component (E) is an acid anhydride, acid chloride or ester derivative of any of the foregoing acids.

Component (ii) of component (E) may be a polyisobutylene substituted succinic acid or a polyisobutylene substituted succinic anhydride. The molecular weight of such acid or anhydride may be in the range of about 300 to about 3000, and in one 15 embodiment about 700 to about 1300.

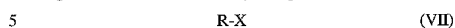
As regards to components (iii), (iv), (v) and (vi) of component (E), the hydrocarbyl substituent may contain up to about 125 aliphatic carbon atoms, and in one embodiment about 6 to about 20 carbon atoms. Examples of suitable substituents include 20 alkyl groups, for example hexyl, cyclohexyl, octyl, isooctyl, decyl, tridecyl, hexadecyl, eicosyl and tricosyl. Hydrocarbyl groups derived from the polymerization of both terminal and internal olefins, for example ethene, propene, 1-butene, isobutene, 1-hexene, 1-octene, 2-butene, 2-pentene, 3-pentene and 4-octene may be used. In one embodiment, the hydrocarbyl substituent is derived from polypropylene, poly-1-butene or 25 polyisobutylene.

The reaction mixture may also include as component (F) a catalyst (or promoter) for the reaction. The catalyst may be an organic compound or an inorganic compound. The catalyst (F) is added during step (I), (II) or (III), or prior to or subsequent to any of the foregoing steps. In one embodiment, the catalyst (F) is added during step (I). When 30 component (F) is used, the amount of component (F), added to the mixture of (A), (B),

WO 03/018728

PCT/US02/26592

(C), (D) and optionally (E) ranges from about 0.1% to about 3% by weight based on the combined weight of the mixture, and in one embodiment about 2% by weight. Suitable organic compounds include (i) organic halides (e.g., chlorides, bromides, iodides) or (ii) organic alkanooates, which may be represented by the formula:



wherein in formula (VII), R is either an alkyl, aryl or alkaryl group which may have about 3 to about 20 carbon atoms, about 6 to about 20 carbon atoms, or about 7 to about 20 carbon atoms, respectively, or a halo-derivative thereof. X is either halogen, suitably chlorine, bromine or iodine, preferably chlorine, or the group  $\text{OCOR}^1$  wherein  $\text{R}^1$  is an alkyl group of 1 to about 4 carbon atoms. Alternatively, the organic halide may be an HX salt of an organic base, for example guanidine hydrochloride. An example of an organic halide represented by formula (VII) is octyl chloride. Mixtures of (i) and (ii) of component (F) may be employed. Suitable inorganic compound catalysts include inorganic halides, particularly inorganic chlorides, and inorganic alkanooates. Examples of suitable inorganic compound catalysts include calcium acetate, calcium chloride, ammonium chloride, ammonium acetate, aluminum chloride and zinc chloride. Provided that the catalyst is present during the carbonation step (i.e., step (III)), it may be added at any point in the process, though it is usually convenient to add the catalyst initially during step (I).

20 In order to produce an overbased salt from component (A)(i) or (A)(ii) it is necessary to react component (A) with components (B), (C) and (D), using the appropriate proportions of components (A) and (B) to achieve overbasing. Suitably component (B) may be added in one or more additions.

25 In order to produce a high TBN overbased metal salt of the inventive linear compound there may be employed an overbased metal salt of the inventive linear compound derived from one of the inventive linear compounds having a substituent group or groups available for reaction, and it is preferred to employ component (E), particularly either (E)(i) or (ii), and more particularly stearic acid, while at the same time adjusting the relative amounts of components (A) and (B) to a value sufficient to produce  
30 the desired high TBN metal salt.

WO 03/018728

PCT/US02/26592

The temperature at which the process is operated may be a temperature in the range from about 15 to about 200°C, and in one embodiment from about 50 to about 175°C. The selection of the optimum temperature within the aforesaid range is dependent in part on the nature of the solvent employed.

5 Generally, the process is operated in the presence of a lubricating oil. At the conclusion of the process it is preferred to recover the salt as a solution in lubricating oil by separating off volatile fractions, for example, by distillation at subatmospheric pressure. Finally, it is preferred to filter the solution. Alternatively, the solution may be centrifuged.

10 Salts produced by the above process may have TBNs of 60 mg KOH/g or below, (i.e., low based or neutral metal salt of the inventive linear compounds). In one embodiment, these have TBN ranging from about 10 to 60, often to about 40 and in one embodiment, to about 30. In one embodiment, the salts are overbased, in which case they generally have TBNs of greater than 60 mg KOH/g, often at least about 100 mg KOH/g,  
15 in one embodiment at least about 200 mg KOH/g, and in one embodiment from about 200 up to about 500 mg KOH/g, and in one embodiment from about 300 up to about 500 mg KOH/g, and in one embodiment from about 350 up to about 500 mg KOH/g, and in one embodiment from about 400 up to about 500 mg KOH/g.

In an embodiment of the present invention overbased metal salts of the linear  
20 compound, having a TBN ranging from about 60 to about 500 mg KOH/g or from about 100 to about 500 mg KOH/g, can contain boron. The boron-containing overbased metal salts can be prepared by adding a borating agent, such as boric acid or the alcohol borate tributyl borate, any time during or after the preparation of the overbased metal salts of the linear compound. In one instance the borating agent is added at the very beginning of the  
25 overbasing process. In another instance the borating agent is added to the overbased metal salt of the linear compound, and the mixture is then heated to temperatures of about 100 to about 200°C sometimes under reduced pressure and/or in presence of a solvent such as xylenes or toluene to facilitate removal of volatile reaction products such as water or alcohols.

WO 03/018728

PCT/US02/26592

The salts including boron-containing salts may be supplied in the form of a concentrate. These concentrates are comprised of the foregoing salt and a substantially inert, normally liquid organic diluent such as mineral oil, synthetic oil (e.g., ester of dicarboxylic acid), naphtha, alkylated (e.g., C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> alkyl) benzene, toluene or xylene to form an additive concentrate. These concentrates usually contain from about 1% to about 99% by weight, and in one embodiment about 10% to about 90% by weight of the diluent.

#### Lubricating Oil Compositions

The inventive lubricating oil compositions are based on diverse oils of lubricating viscosity, including natural and synthetic lubricating oils and mixtures thereof. The lubricating oil compositions may be lubricating oils useful in industrial applications and in automotive engines, transmissions and axles. These lubricating oil compositions are effective in a variety of applications including crankcase lubricating oils for spark-ignited and compression-ignited internal combustion engines, including automobile and truck engines, two-cycle engines, aviation piston engines, marine and low-load diesel engines, and the like.

In one embodiment, the inventive lubricating oil composition is suitable for use in either low- or medium-speed engines, especially marine diesel engines. Typically such engines are 4-stroke trunk piston engines having an engine speed of 300-2,000 rpm, and in one embodiment 400-800 rpm, and a brake horse-power (BHP) per cylinder of 10-3,000, and in one embodiment 150-1,900. The engine can also be a 2-stroke cross-head engine having a speed of 50-350 rpm, and in one embodiment 100-250 rpm and a BHP per cylinder of 500-7,500.

The lubricating oil compositions employ an oil of lubricating viscosity that is generally present in a major amount (i.e. an amount greater than about 50% by weight). In one embodiment, the oil of lubricating viscosity is present in an amount greater than about 60% by weight, or greater than about 70% by weight, or greater than about 80% by weight.

In one embodiment, the oil of lubricating viscosity is selected to provide a lubricating composition of at least an SAE gear oil viscosity number of about 60 or about

WO 03/018728

PCT/US02/26592

65. The lubricating composition may also have a so-called multigrade rating such as SAE 60W-80, 65W-80, 65W-90, 75W-80, 75W-90, 80W-90, 80W-140 or 85W-140. Multigrade lubricants may include a minor viscosity improving amount of a viscosity improver which is formulated with the oil of lubricating viscosity to provide the above  
5 lubricant grades. Useful viscosity improvers include polyolefins, styrene-diene polymers and polymethacrylates.

In one embodiment, the oil of lubricating viscosity is selected to provide lubricating compositions with crankcase applications such as for gasoline and diesel engines. Typically, the lubricating compositions are selected to provide an SAE  
10 crankcase viscosity number of 10W, 20W or 30W grade lubricants. The lubricating compositions may also have a so-called multi-grade rating such as SAE 10W-30, 10W-40, 10W-50, etc. As described above, the multi-grade lubricants include a viscosity improver which is formulated with the oil of lubricating viscosity to provide the above lubricant grades.

15 Oils of lubricating viscosity generally include natural oils, synthetic oils, and mixtures thereof. Natural oils include animal and vegetable oils such as lard oil and soybean oil, and mineral oils derived from various sources such as petroleum crudes, coal and shale. Synthetic oils include olefin homopolymers and copolymers such as poly(alpha-olefins) and ethylene-propylene copolymers, carboxylic acid esters such as  
20 bisesters of dicarboxylic acids, and polyalkylene glycols to include ether and ester derivatives thereof. Specific examples of the above-described oils of lubricating viscosity are given in Chamberlin, III, U.S. 4,326,972, European Patent Publication 107,282, and A. Sequeria, Jr., Lubricant Base Oil and Wax Processing, Chapter 6, Marcel Decker, Inc., New York (1994), each of which is hereby incorporated by reference for relevant  
25 disclosures contained therein. A basic, brief description of lubricant base oils appears in an article by D.V. Brock, "Lubrication Engineering", Volume 43, pages 184-5, March, 1987, which article is expressly incorporated by reference for relevant disclosures contained therein.

The lubricating oil compositions of the present invention may have a TBN in the  
30 range from about 0.1 to about 100 mg KOH/g. When the composition is to be used in a

WO 03/018728

PCT/US02/26592

4-stroke trunk piston engine the TBN may be in the range from about 5 to about 70, and in one embodiment about 8 to about 50 mg KOH/g. When it is to be used in a 2-stroke cross-head engine and particularly for the crankcase, the TBN of the composition may be in the range from about 0.1 to about 15, and in one embodiment in the range from about 1  
5 to about 10 mg KOH/g.

The inventive lubricating oil composition may be contaminated with a fuel oil which has a residual oil content. These fuel oils are suitable for use as diesel fuel oils. Fuel oils can in general be divided into two main categories, namely, distillates and heavy fuels. Distillates consist of one or more distilled fractions. Heavy fuels are fuels that  
10 comprise at least a proportion of a residual oil; that is, an oil that remains after the distilled fractions have been removed from an unrefined oil. The composition of the residual oil will vary with the composition of the starting oil which is usually a crude oil and will also vary depending upon the distillation conditions. However, by its nature residual oil is of high molecular weight and high boiling point. Heavy fuels can also  
15 comprise, in addition to residual oil, distillates. However, heavy fuels generally comprise at least about 90% by weight, and in one embodiment at least about 95% by weight, and in one embodiment at least about 99% by weight residual oil. In one embodiment, the present invention relates to lubricating oil compositions that are contaminated with a heavy fuel. The amount of heavy fuel in the lubricating oil composition will vary. The  
20 lubricating oil composition may contain between about 0.1 to about 25% by weight, and in one embodiment about 0.1 to about 10% by weight, and in one embodiment about 0.3 to about 5% by weight, and in one embodiment, about 0.5 to about 3% by weight heavy fuel oil, which as defined above is a fuel oil which has a residual oil content. The use of these contaminated lubricating oil compositions in low- or medium-speed diesel engines  
25 such as 4-stroke piston engines and 2-stroke cross-head engines can lead to an engine cleanliness problem known as "black paint." By including the inventive linear compounds or metal salts thereof in these contaminated lubricating oil compositions the problem of black paint may be reduced or eliminated. Overbased metal salts of these compounds also function as high TBN detergents, thereby providing two functions in one  
30 product.

WO 03/018728

PCT/US02/26592

In addition to the lubricating oil and the inventive linear compound or metal salt or boron-containing metal salt thereof, the inventive lubricating oil compositions may contain other additives known in the art. These include dispersants. Although any type of dispersant may be employed in the composition, a suitable dispersant is one derived from a hydrocarbyl-substituted succinic acid or anhydride by reaction with an amine, i.e. a hydrocarbyl-substituted succinimide such as a polyisobutylene-substituted succinimide. These succinimides are well known in the art. Succinimide production is described in, for example, the following U.S. Patents: 2,992,708; 3,018,291; 3,024,237; 3,100,673; 3,219,666; 3,172,892; 3,272,746; 4,234,435; 4,904,410 and 6,165,235. Succinimide dispersants that are mono- or bis- succinimides may be employed.

In addition to the foregoing, the inventive lubricating oil composition may contain one or more additives conventionally employed in lubricating oil compositions. Examples of such additives include additional detergents, foam inhibitors, extreme pressure/antiwear agents, rust inhibitors, antioxidants, and the like. The additional detergents that can be employed include hydrocarbyl-substituted alkaline earth metal phenates, salicylates, naphthenates, sulphonates or carboxylates, which may be neutral or overbased materials. The concentration of each of these when used may range from about 0.001% to about 20% by weight.

The lubricating oil composition of the present invention can be prepared by mixing a concentrate comprising an organic diluent and a linear compound or metal salt thereof of this invention, optionally a suitable diluent such as a hydrocarbon solvent or mineral oil, and optionally other useful additives described hereinabove with the oil of lubricating viscosity until the mixture is homogeneous.

In one embodiment, the inventive lubricating oil composition contains a detergency-improving and black paint-reducing amount of the inventive linear compound or metal salt thereof of about 0.01 to about 10% by weight of the inventive linear compound or metal salt thereof based on the weight of the lubricating oil composition, in one embodiment about 0.01 to about 7% by weight, in one embodiment about 0.01 to about 5% by weight, in one embodiment about 0.05 to about 4% by weight, and in one embodiment about 0.1 to 3% by weight.

WO 03/018728

PCT/US02/26592

As indicated above, the inventive linear compounds or metal salts thereof may be used for reducing black paint in low- or medium-speed diesel engines. The lubricating compositions used for these applications may comprise up to about 5% to about 10% by weight, and in one embodiment from about 0.1% to about 3% by weight of a hydrocarbyl-substituted succinimide dispersant; from about 0.05 to about 5% by weight, and in one embodiment from about 0.1% to about 3% of a inventive linear compound or metal salt thereof; and a low-or medium-speed diesel engine lubricating oil.

The following examples illustrate compositions of this invention. All temperatures are in degrees Celsius (°C), parts and percentages are by weight. Filtrations are conducted with a diatomaceous earth filter aid. SN150 oil is a 150 neutral oil obtained from Exxon.

#### Example 1

A 2 L flange flask is charged with 346 g dodecylphenol (propylene tetramer derived, 1.32 moles, 1 equivalent (eq)); 95.6 g salicylic acid (0.69 mole, 0.52 eq); 226.9 g of 36.7% by weight formaldehyde in water (formalin) (1.70 moles, 1.356 eq); 45 g 25% aqueous ammonia (0.65 mole, 0.5 eq), and 500 g toluene (solvent). A reaction apparatus is set up using the flask, a flange lid and clip, overhead stirrer with paddle and polytetrafluoroethylene (PTFE) stirrer gland, Dean Stark trap and double surface condenser, an electric mantle/thermocouple/Eurotherm temperature controller system, the glassware from just above the mantle to just below the condenser being covered with glass wool. The reactor contents are heated with stirring to 85°C and are held for 1.5 hours. The temperature is increased to 105°C, and maintained for 3 hours while collecting 229 g water via the Dean & Stark trap. The temperature is increased to 120°C and is maintained for 1.5 hours with refluxing toluene. The toluene is removed on a rotary evaporator at 100°C and 75 mm Hg then mixed with sufficient mineral oil (SN150) to provide a 50% solution. The solution is the product. Yield = 1011 g, 100%. Mass spec indicates that the product consists of a mixture of linear compounds containing units derived from both dodecyl phenol and salicylic acid, a majority of which is 2 dodecylphenol molecules and 1 salicylic acid molecule methylene bridged together.

WO 03/018728

PCT/US02/26592

Examples 2-4 as indicated below were prepared following the procedure of Example 1:

Example 2—1 equiv of C<sub>18</sub> phenol coupled with 1.3 equiv of salicylic acid,

Example 3—1 equiv of C<sub>18</sub> phenol coupled with 0.5 equiv of salicylic acid, and

5 Example 4—1 equiv of polyisobutyl (550 mol. wt.) phenol coupled with 1 equiv of salicylic acid.

Example 5

The apparatus used in Example 1 is used. The flask is charged with 475 g polyisobutenyl ( $\bar{M}_n$  550, derived from GLISSOPAL<sup>®</sup> 550 (BASF) ) substituted phenol 10 (0.739 mole, 1 eq) and 330 g mineral oil (SN150) and heated to 30°C. Via a pressure equalizing dropping funnel, 3.4 g of 50% aqueous KOH (0.030 mole, 0.04 eq) are added all at once. The materials are heated to 75°C followed by addition over 0.5 hour via a pressure equalizing dropping funnel, 81.6 g 37% aqueous formaldehyde (formalin) (1.01 15 moles, 1.367 eq) followed by heating at 75°C for 2 hours until free formaldehyde measures less than 2% (by titration). To the reaction are charged 51.6 g salicylic acid (0.374 mole, 0.51 eq) and the reaction is heated to 140°C as quickly as possible (0.3 hour) while controlling reflux, draining water of reaction via a Dean Stark trap. The reaction is held at 140°C for 1.5 hours while collecting 58 ml water. The materials are vacuum stripped at 140°C/100 mm Hg over 0.5 hour. The clear and golden residue is the product. 20 Yield = 857 g, % K = 0.093%. Mass spec, GPC and H<sup>1</sup> and C<sup>13</sup> NMR indicate that the product consists of 2 methylene bridged polyisobutenyl phenol molecules methylene bridged to one salicylic acid.

Example 6 was a repeat of Example 5 on a larger scale.

Example 7

25 A 2-liter flask is charged with 250 g (0.58 mole, 1 eq) of the dodecylphenol-salicylic acid resin of Example 1, 30 g dodecylphenol (propylene tetramer derived) (0.115 mole, 0.12 eq), 125 g tall oil fatty acid (0.442 mole, 0.76 eq), 15 g (0.24 mole, 0.4 eq) ethylene glycol, 90 g (1.22 mole, 2.1 eq) Ca(OH)<sub>2</sub>, 40 g mineral oil (SN150) and 260 g 2-ethylhexanol (solvent). The materials are heated and stirred under vacuum (480 mm Hg) 30 to 90°C whereupon the vacuum is increased to 50 mm Hg for 0.25 hour. The vacuum is

WO 03/018728

PCT/US02/26592

then returned to 480 mm Hg and the temperature is increased to 130°C. Additional ethylene glycol (30 g, 0.48 mole, 0.92 eq) is added dropwise over 0.2 hour then CO<sub>2</sub> is then added via a dip tube under a slight negative pressure at 1.0 g/minute or less until 68g (1.53 mole, 2.6 eq) are added. Upon completion of CO<sub>2</sub> addition, the dip tube is removed  
5 and the temperature is increased to 200°C under 50 mm Hg vacuum to remove solvents. The residue is vacuum filtered through a 12mm diatomaceous earth pad in a sintered funnel yielding 489 g filtrate, a viscous brown liquid.

Examples 8-10 indicated below were prepared following the procedure of Example 7:

- 10 Example 8—calcium overbased salt of Example 2 containing 10.6% Ca,  
Example 9—calcium overbased salt of Example 3 containing 8.2% Ca, and  
Example 10—calcium overbased salt of Example 4 containing 8.8% Ca.

Example 11

- The procedure of Example 7 is repeated except the first heat up temperature is  
15 95°C and employing 100.0 g (0.04 mole, 1 eq) of the product of Example 5, 21 g (0.07 mole, 1.69 eq) stearic acid, 13.3 g (0.21 mole, 5.07 eq) ethylene glycol in the first charge, 23 g (0.37 mole, 8.93 eq) ethylene glycol in the second charge, 28.1 g (0.38 mole, 9.50 eq) Ca(OH)<sub>2</sub>, 14.2 g mineral oil (SN150), 81 g 2-ethylhexanol solvent and 27g (0.61 mole, 15.25 eq) CO<sub>2</sub> to yield 165 g filtrate containing 8.83% Ca and having TBN = 240.2 and  
20 100°C viscosity = 1435 cSt.

Example 12

- A 2 liter flask is charged with 276 g (0.348 mole, 1 eq) of the product of Example 4 which had been previously stripped to remove toluene, 2.8 g (0.045 mole, 0.13 eq) ethylene glycol, 16.9 g (0.229 mole, 0.66 eq) Ca(OH)<sub>2</sub>, 276 g mineral oil (SN150) and 45  
25 g 2-ethylhexanol solvent. The materials are heated, with stirring, to 90°C at 63 kPa. Once at 90°C the pressure is lowered to 17 kPa and is maintained for 0.5 hour. The pressure is then returned to 63 kPa and the temperature is increased to 130°C where it is held for 0.3 hours. The temperature is increased to 200°C and full vacuum is applied for 0.75 hour, the vacuum is then released, the residue is allowed to cool to 100°C then is filtered. The  
30 filtrate is 560 g, 98.4% yield. % Ca = 1.3, TBN = 39.2 and 100°C viscosity = 99.6 cSt.

WO 03/018728

PCT/US02/26592

Examples 13-15 as indicated below were prepared following the procedure of Example 7:

Example 13—calcium overbased salt of Example 5 having TBN of 141,

5 Example 14—borated calcium overbased salt of Example 5 having TBN of 152 and 0.4%B, and

Example 15—calcium overbased salt of Example 6 having TBN of 151.

Example 16

The apparatus used in Example 1 is used, except the 2 litre flask is replaced with a 5 litre flask. The flask is charged with 1415 g polyisobutenyl ( $M_n$  550, derived from GLISSOPAL<sup>®</sup> 550 (BASF)) substituted phenol (2.2 moles, 1 eq), 576 g dodecylphenol (propylene tetramer derived, 2.2 moles, 1 equivalent (eq)); and 904 g mineral oil (SN150) and heated to 30°C. Via a pressure equalizing dropping funnel, 9.9 g of 50% aqueous KOH (0.09 mole, 0.04 eq) are added all at once. The materials are heated to 75°C followed by addition over 0.5 hour via a pressure equalizing dropping funnel, 243.6 g 15 37% aqueous formaldehyde (formalin) (3.0 moles, 1.36 eq) followed by heating at 75°C for 2 hours until free formaldehyde measures less than 2% (by titration). To the reaction are charged 304 g salicylic acid (2.20 mole, 1.0 eq) and the reaction is heated to 140°C as quickly as possible (0.3 hour) while controlling reflux, draining water of reaction via a Dean Stark trap. The reaction is held at 140°C for 1.5 hours while collecting 267 ml 20 water. The materials are vacuum stripped at 140°C/100 mm Hg over 0.5 hour. The clear and golden residue is the product. Yield = 3165 g, % K = 0.087%. Mass spec, GPC and <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR indicate that the product consists of 2 methylene bridged substituted phenol molecules methylene bridged to one salicylic acid.

25 Examples 17-19 as indicated below were prepared following the procedure of Example 16:

Example 17—1 equiv polyisobutyl (550 molecular wt) phenol, 1 equiv C<sub>12</sub> phenol and 0.7 equiv of salicylic acid are coupled,

Example 18—1 equiv polyisobutyl (550 molecular wt) phenol, 2.5 equiv C<sub>12</sub> phenol and 1 equiv salicylic acid are coupled, and

30 Example 19—1 equiv polyisobutyl (550 molecular wt) phenol, 7.5 equiv C<sub>12</sub>

WO 03/018728

PCT/US02/26592

phenol and 2.1 equiv salicylic acid are coupled.

Example 20

A 2-liter flask is charged with 1200 g (1.06 moles, 1 eq) of Example 17.

25 g (0.4 mole, 0.38 eq) ethylene glycol, 130 g (1.75 mole, 1.65 eq)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , and 410 g  
5 2-ethylhexanol (solvent). The materials are heated and stirred under vacuum (480 mm  
Hg) to 90°C whereupon the vacuum is increased to 50 mm Hg for 0.25 hour. The vacuum  
is then returned to 480 mm Hg and the temperature is increased to 130°C. Additional  
ethylene glycol (120 g, 1.93 mole, 1.82 eq) is added dropwise over 0.2 hour then  $\text{CO}_2$  is  
10 then added via a dip tube under a slight negative pressure at 1.0 g/minute or less until  
48g (1.2 mole, 1.13 eq) are added. Upon completion of  $\text{CO}_2$  addition, the dip tube is  
removed and the temperature is increased to 200°C under 50 mm Hg vacuum to remove  
solvents. The residue is vacuum filtered through a 12mm diatomaceous earth pad in a  
sintered funnel yielding 1346 g filtrate, a viscous brown liquid.

% Ca = 5.24; TBN = 156 mg KOH/g;  $\text{SO}_4$  ash = 17.3%.

15 Examples 21-23 indicated below were prepared following the procedure of  
Example 20:

Example 21—calcium overbased metal salt of Example 18 having TBN of 145,

Example 22—calcium overbased metal salt of Example 19 having TBN of 151,

and

20 Example 23—calcium overbased metal salt of Example 16 having TBN of 183.

Asphaltene Dispersancy

The following test assesses the level of asphaltene dispersancy provided by  
various phenol-salicylic acid compositions. This test relates to the problem arising from  
contamination of a lubricating oil with heavy fuel oil which contains residual oil to  
25 include asphaltenes.

A blend of 14.5 parts by weight of heavy fuel oil containing 10% by weight  
asphaltene is blended with 85.5 parts by weight Esso 150SN base oil. Each test sample is  
prepared by mixing, at 60°C, 8 g of this mixture with 2 g of the component to be tested,  
to prepare a homogenized mixture.

WO 03/018728

PCT/US02/26592

Whatman<sup>®</sup> brand extra thick chromatography paper (grade ET 31) are prepared by marking each strip at 7.6 mm (immersion line), 13 mm above this line (spotting line) and at 15.2 cm above the spotting line (stopping line). A sample (15  $\mu$ l) of each homogenized mixture is placed via micro pipette on test strips, each test strip is suspended in a 25.4 cm x 2.5 cm test tube containing pentane such that the test strip is immersed in pentane up to the immersion line. The test tubes are sealed, the 15  $\mu$ l spot is allowed to elute until it reached the stopping line, then the strips are removed from the tubes and allowed to dry at room temperature before rating.

Each test sample is compared with a base line, a commercially available overbased calcium salicylate anti-black paint detergent. The ability of the sample to disperse asphaltene is shown by a brown streak on the chromatogram; the better the asphaltene dispersancy (and by inference anti-black paint activity), the higher the streak length and the lower the spot intensity of the spot on the spotting line.

In the two tables below the chromatogram results show embodiments of the present invention, Examples 8-11 and 20-23, to be about comparable or superior to a commercial calcium overbased salicylate base line SAP001 available from Infineum.

Example number	Product description	Streak length	Spot intensity
7	2:1 dodecylphenol:salicylic acid @ 300TBN	1	9
8	1:1 Octadecylphenol:salicylic acid @300TBN	2.5	6
9	2:1 Octadecylphenol:salicylic acid @240TBN	2	2
10	1:1 550 PIB phenol:salicylic acid @250TBN	6	2
11	2:1 550 PIB phenol:salicylic acid @240TBN	5	2
Base line, SAP001	Commercial salicylate	5	2

WO 03/018728

PCT/US02/26592

Example number	Product description	Streak length	Spot intensity
20	Overbased product of Example 17	8	1
21	Overbased product of Example 18	7.0	1
22	Overbased product of example 19	8	1
23	Overbased product of Example 16	10	1
Base line, SAP001	Commercial salicylate	5	2

#### Panel Coker Test

The panel coker test is a standard industry bench oxidation test. A weighed aluminum plate is fixed into the side of a bath and is heated to 325°C. Test oil in the bath is periodically splashed onto the panel then it is allowed to bake between splash periods. After test, the plate is removed from the bath, washed with naphtha and is then weighed, comparing the after test weight to the starting weight. The difference is the deposit weight; the lower the deposit weight, the better the antioxidancy of the oil.

Three marine diesel lubricating oil compositions are evaluated using the panel coker test.

Lubricant 1 is a fully formulated lubricant containing ashless succinimide dispersant, mixed zinc dithiophosphate and 12.3 % by weight of the product of Example 11.

Lubricant 2 is identical to lubricant 1 except the product of Example 11 is replaced with an equivalent amount of a commercially available, 280 TBN Ca salicylate.

Lubricant 3 is a commercially available Marine Diesel lubricant containing a salicylate detergent.

Test results are as follows:

Lubricant	Deposit weight (mg)
1	79
2	251.5
3	139.1

WO 03/018728

PCT/US02/26592

The antioxidanticy of the lubricant containing a product of this invention is clearly superior to an otherwise identical lubricant containing a commercially available detergent and a commercially available marine diesel lubricant.

#### Engine Oil Oxidation Test

5 The engine oil oxidation test is a bench test that rates the oxidation resistance of crankcase engine oils. The test oil is placed in a flat bottomed test tube equipped with a water condenser and centrally inserted gas delivery tube. The oil sample is maintained at 170°C with air blowing. Samples are taken at 7, 10, 12 and 14 days (end of test).

10 The total acid number (TAN) is measured at each sampling. TAN measures the acidity of the oil. The greater the TAN increase, the more acidic decomposition products are being produced and the more the oil is being oxidized. The slower the increase in TAN, the greater the oxidation resistance of the composition.

15 Each of the test samples is fully formulated partial synthetic 10W-30 lubricant containing an ashless dispersant, zinc dithiophosphate and other additives conventionally used in crankcase oils.

Test Sample	Treatment Level									
Commercial 185 TBN Ca Salicylate						6				3.21
Commercial 65 TBN Ca Salicylate										5.5
Commercial 285 TBN Ca Salicylate			3.07							
Commercial 250 TBN Sulfurized Ca Phenate	3.26			1.75						
Commercial 150TBN Sulfurized Ca Phenate				2.76			5.73			
Example 11 (240 TBN)					2.1					5.26
Example 9 (239 TBN)		3.47			3					2.64
TAN increase @ 7 days	6.32	3.85	3.88	6.5	4.36	3.91	9.09	3.76	3.23	
TAN increase @ 10 days	8.95	*	5.94	9.26	5.79	5.72	12.5	5.49	4.85	
Tan increase @ 12 days	10.22	7.05	7.49	10.5	6.35	6.63	13.99	6.65	6.32	
TAN increase @ 14 days (End of Test)	11.49	7.05	8.19	11.77	8.85	9.38	14.11	7.21	6.79	

\* Result invalid

WO 03/018728

PCT/US02/26592

It can be seen from the data above that Examples 9 and 11 slow the TAN increase considerably (i.e. are good antioxidants) in comparison to phenates and compare well against salicylates, especially when compared on an equal substrate level basis.

5 High Frequency Reciprocating Rig (HFRR)

The HFRR test is a standard industry test for wear. The test employs apparatus as described in ASTM D-6079.

Testing is conducted with blends containing 5% by weight of the specified component in SN150 mineral oil base. The result is given in 2 forms, first as a wear scar diameter in microns and then this figure standardized to take into account atmospheric pressure, humidity and temperature (the WS14 result). The lower the wear scar diameter and WS14 figure the better. <400 $\mu$  is considered a pass. Test results are

Product of Example 13: WS 14 258 $\mu$ m, scar average 268 $\mu$ m.

Product of Example 14: WS 14 225 $\mu$ m, scar average 208 $\mu$ m

15 Both compounds pass the test. However, the boron-containing product provides superior antiwear performance.

TDI and T4 Engine Tests

These are severe passenger car motor oil (PCMO) engine tests which must be passed to meet European top tier engine oil specifications. In these tests a matrix of 6 packages were run, 3 at 1.0% ash, 3 at 1.4% ash. The 3 packages of the same ash had the TBN provided either by a standard phenate/sulphonate mix, the 150TBN overbased salt of Example 15 or 165TBN salicylate ex Infineum. The packages were otherwise typical top tier European PCMO 5W-30 packages and contained identical amounts and types of PIB succinimide dispersants, zinc dialkyl thiophosphate antiwear agents, antioxidants and viscosity modifiers.

25 First the TDI results. These were run as a "no harm" test, and it can be seen that within the bounce of the test all the packages are similar, showing the Example 15 type material is not harmful to the engine and is comparable in performance to standard salicylates or phenate/sulphonate.

WO 03/018728

PCT/US02/26592

The TDI results are represented in tabular form.

TDI Criteria	Phenate/ Sulph 1% Ash	Salicylate 1% Ash	Example 15 1% Ash	Phenate/ Sulph 1.4% Ash	Salicylate 1.4% Ash	Example 15 1.4% Ash
Merit (66 min)	59	61	59	68	68	66
Ring Stick (0.7 max)	0.13	0	0.44	0	0	0

The T4 data is also represented in tabular form below.

T4 Criteria	Phenate/ Sulph1% Ash	Salicylate 1% Ash	Example 15 1% Ash	Phenate/ Sulph1.4 % Ash	Salicylate 1.4% Ash	Example 15 1.4% Ash
Merit (1 min)	2.22	1.69	2.94	3.62	4.52	5.14
% Vis increase (130 max)	116.1	211.2	170.7	201.9	107.7	148.0
EOT vis, CSt (200 max)	139.5	199.3	182.5	201.6	139.9	173.7

- At high ash the package containing Example 15 is overall better than phenate/sulphonate and at low ash is overall better than salicylate. At all ash levels Example 15 has better merit than either phenate/sulphonate or salicylate.

#### OM441LA Test

- This is a severe heavy duty diesel test in Europe, which is very difficult to pass with conventional materials.

	<b>Invention Package</b>	<b>Package 2</b>	<b>Poor reference*</b>	<b>Good reference</b>	<b>E4 limits</b>
Piston Merit	<b>41.5</b>	43.3	25.9	46.6	40
Bore Polish %	<b>0.5</b>	1.9	0.23	1.06	2
Oil consumption kg	<b>25.3</b>	36.6	25.2	32.5	40

\* Average of 2 runs

WO 03/018728

PCT/US02/26592

The above table shows some recent OM441LA test runs. Package 2 is a commercial multigrade high performance ACEA E4 (the latest European Top-Tier HD specification) passing formulation. In the Invention Package (referred to in the above table) 45% of the overbased detergent substrate in package 2 is replaced with the 150TBN product of Example 15. All the other package ingredients (PIB succinimide dispersants, zinc dialkyl thiophosphate antiwear agents, antioxidants and viscosity modifiers) remain the same for both packages. It can be seen that substitution of Example 15 gave similar piston merit and significantly lowered oil consumption and bore polish. The results of two standard reference oils (a "good" and a "bad") are also given for comparison.

10

#### Engine Oil Bench Tests

A standard Top Tier Heavy Duty Diesel package ("sulf/phen" in table below) was run in a series of bench tests. It was then compared against the same package where all the overbased detergents (phenates and sulphonates) were replaced with: the 150TBN 550 Mn PIB phenol detergent of Example 15 ("550 PIB" in the table below); the boronated 550 Mn PIB phenol detergent of Example 14 ("Borated 550 Pib" in the table below); and the dodecyl phenol detergent of Example 7 ("C<sub>12</sub>" in the table below). All the other package ingredients (PIB succinimide dispersants, zinc dialkyl thiophosphate antiwear agents, antioxidants and viscosity modifiers) remained the same for all the packages.

20

	Sulf/Phen	550 PIB	Borated 550 PIB	C <sub>12</sub>
PDSC	56.6	57.8	58.4	<b>50.6</b>
VW seals tensile	52.2	47.1	44	<b>54.8</b>
VW elong	37.7	39.6	44.7	<b>46.6</b>
Severe VW tensile	8.2	7.2	<b>9.3</b>	6.9
Severe VW elongation	192	179.3	<b>204.5</b>	170.1
Oxid/nitration C=O Increase	-31.23	-16.65	-11.92	<b>29.02</b>
Oxid/nitration RONO <sub>2</sub>	17	15.1	18.3	<b>22.3</b>
GF-2 TEOST	54.8	39.3	38.1	<b>46.9</b>

WO 03/018728

PCT/US02/26592

The first test (PDSC) is the Pressure Differential Scanning Calorimeter test, a standard bench test in the lubricating oil industry (CEC L-85 T-99). In this test, the oil is heated to an elevated temperature and the time to when the oil begins to decompose measured. The longer this time, the better. It can be seen that the 550 Mn PIB-based detergent of Example 15 ("550 PIB" in table above) and the borated detergent of Example 14 are slightly better than the sulf/phen base line, but the dodecyl detergent of Example 7 is much worse. This is another example to show that the alkyl chain length in the inventive detergents is preferably C<sub>18</sub> or greater.

The next four rows concern a seal swell test using Volkswagen engine seals. In the standard test in rows 2 and 3 the lower the number the better. In this standard test it can be seen that C<sub>12</sub> detergent of Example 7 performs worse than the 550 PIB detergent of Example 15 or its borated derivative of Example 14. In the severe test in rows 4 and 5, the higher the number the better. Here the C<sub>12</sub> detergent of Example 7 is again the worst performer, the 550 PIB detergent of Example 15 shows no harm w.r.t the standard package, but its boronated derivative of Example 14 is better than the standard. This is another example to show that the alkyl chain length in inventive compounds is preferably C<sub>18</sub> or greater, and an example to show the benefit of boronation.

Rows 6 and 7 are an oxidation test where the sample is purged with NO<sub>x</sub> for 22 hours at 145°C and the C=O region and R-O-NO<sub>2</sub> region monitored before and after the test by FTIR. An increase in these regions is bad. In this standard test it can be seen that the C<sub>12</sub> detergent of Example 7 performs worse than the than 550 Mn PIB detergent of Example 15 and its boronated derivative of Example 14. This is another example to show that the alkyl chain length in the inventive compounds is preferably C<sub>18</sub> or greater.

Row 8 is the TEOST test. In this a steel rod is cycled in the sample from 200-480°C and the amount of deposits formed on the rod and in the oil are measured. The lower the deposits the better. In this test all the examples perform better than the standard, but the C<sub>12</sub> detergent of Example 7 performs least well of the inventive examples. This is another example to show that the alkyl chain length in the inventive compounds is preferably C<sub>18</sub> or greater.

It is known that some of the materials described above may interact in the final

WO 03/018728

PCT/US02/26592

formulation, so that the components of the final formulation may be different from those that are initially added. For instance, metal ions (of, e.g., a detergent) can migrate to other acidic sites of other molecules. The products formed thereby, including the products formed upon employing the composition of the present invention in its intended use, may not be susceptible of easy description. Nevertheless, all such modifications and reaction products are included within the scope of the present invention; the present invention encompasses the composition prepared by admixing the components described above.

Each of the documents referred to above is incorporated herein by reference. Except in the examples, or where otherwise explicitly indicated, all numerical quantities in this description specifying amounts of materials, reaction conditions, molecular weights, number of carbon atoms, and the like, are to be understood as modified by the word "about." Unless otherwise indicated, each chemical or composition referred to herein should be interpreted as being a commercial grade material which may contain isomers, by-products, derivatives, and other such materials which are normally understood to be present in the commercial grade. However, the amount of each chemical component is presented exclusive of any solvent or diluent oil which may be customarily present in the commercial material, unless otherwise indicated. It is to be understood that the upper and lower amount, range, and ratio limits set forth herein may be independently combined. As used herein, the expression "consisting essentially of" permits the inclusion of substances which do not materially affect the basic and novel characteristics of the composition under consideration.

While the invention has been explained in relation to its preferred embodiments, it is to be understood that various modifications thereof will become apparent to those skilled in the art upon reading the specification. Therefore, it is to be understood that the invention disclosed herein is intended to cover such modifications that fall within the scope of the appended claims.

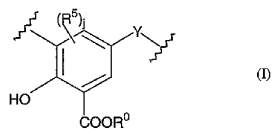
WO 03/018728

PCT/US02/26592

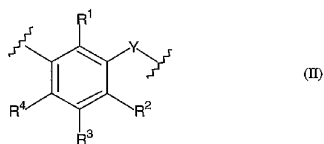
3023R

What is claimed is

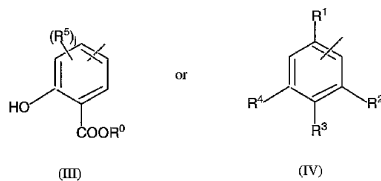
1. A linear compound comprising m units of formula (I)



- 5 and n units of the formula (II)



joined together, each end of the compound having a terminal unit which is independently hydrogen or one of the following formulae:



- 10 wherein at least one of the terminal units is formula (III) or (IV); Y is a divalent bridging group which may be the same or different in each unit and that joins together the units of formulae (I)-(IV); R<sup>0</sup> is hydrogen or a hydrocarbyl group; R<sup>1</sup> is hydrogen or a hydrocarbyl group; j is 1 or 2; R<sup>2</sup> is hydrogen, a hydrocarbyl or a hetero-substituted hydrocarbyl group; either R<sup>1</sup> is hydroxyl and R<sup>2</sup> and R<sup>4</sup> are independently either hydrogen, hydrocarbyl or hetero-substituted hydrocarbyl, or R<sup>2</sup> and R<sup>4</sup> are hydroxyl and R<sup>1</sup> is either hydrogen, hydrocarbyl or hetero-substituted hydrocarbyl provided that at least one of R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> is hydrocarbyl containing on average at least 18 carbon atoms; m + n is at least 1; wherein on average the compound contains at least one unit of formula (I) or (III)

WO 03/018728

PCT/US02/26592

and at least one unit of formula (II) or (IV); and the compound has a ratio of total number of units of formulae (I) and (III) to total number of units of formulae (II) and (IV) of about 0.1:1 to about 2:1.

5           2.    The linear compound of claim 1 containing at least one block containing at least two units corresponding to formula (II) attached to each other.

              3.    The compound of claim 1 wherein Y is  $(CHR^6)_d$  in which  $R^6$  is either hydrogen or hydrocarbyl and d is an integer which is at least 1.

10

              4.    The compound of claim 1 wherein  $R^1$  is hydroxyl;  $R^2$  and  $R^4$  are independently either hydrogen, hydrocarbyl or hetero-substituted hydrocarbyl;  $R^3$  is either hydrocarbyl or hetero-substituted hydrocarbyl; and  $R^0$  and  $R^5$  are hydrogen.

15

              5.    The compound of claim 3 wherein d is from 1 to about 4.

              6.    The compound of claim 1 wherein  $m + n$  is about 2 to about 50.

20

              7.    The compound of claim 1 wherein  $R^3$  is a hydrocarbyl group containing at least 30 carbon atoms.

              8.    The compound of claim 3 wherein:  $R^0$  is hydrogen;  $R^1$  is hydroxyl;  $R^2$  and  $R^4$  are hydrogen;  $R^3$  is a hydrocarbyl group containing from 18 to about 200 carbon atoms,  $R^5$  and  $R^6$  are hydrogen, and j is 1.

25

              9.    The compound of claim 8 wherein  $R^3$  is a hydrocarbyl group containing from 18 to about 45 carbon atoms.

30

              10. A metal salt of the compound of claim 1 wherein the metal moiety of the metal salt is either an alkali or an alkaline earth metal.

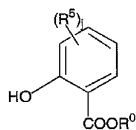
WO 03/018728

PCT/US02/26592

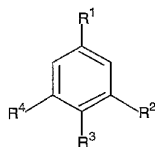
11. A composition comprising a metal salt of the compound of claim 1 wherein the TBN for the composition is from about 10 to 60.
12. A composition comprising a metal salt of the compound of claim 1 wherein the TBN for the composition is from about 100 to about 500 mg KOH/g.
13. The composition of claim 12 wherein the compound contains one or more units of formulae (II) and (IV) wherein a portion of said units have a R<sup>3</sup> hydrocarbyl group containing about 8 to about 20 carbon atoms and the remaining portion of said units have a R<sup>3</sup> hydrocarbyl group containing about 21 to about 45 carbon atoms.
14. The composition of claim 12 wherein the metal salt of the compound contains boron.
15. A concentrate comprising the compound of claim 1 or a metal salt of said compound and an organic diluent, the concentration of the organic diluent ranging from about 1 to about 99% by weight.
16. A lubricating oil composition, comprising a minor amount of the compound of claim 1 or a metal salt of said compound, and a major amount of a lubricating oil.
17. The lubricating oil composition of claim 16 wherein the lubricating oil composition further comprises a contaminate amount of fuel oil having a residual oil content.
18. A process for making a linear compound comprising:  
reacting together, optionally in an organic solvent, and in the presence of a basic catalyst, compounds of the formulas (Ia) and (IIa)

WO 03/018728

PCT/US02/26592



(Ia)



(IIa)

with an aldehyde; wherein  $R^0$  is hydrogen or a hydrocarbyl group;  $R^5$  is hydrogen or a hydrocarbyl group;  $j$  is 1 or 2;  $R^3$  is hydrogen, a hydrocarbyl or a hetero-substituted hydrocarbyl group; either  $R^1$  is hydroxyl and  $R^2$  and  $R^4$  are independently either hydrogen, hydrocarbyl or hetero-substituted hydrocarbyl or  $R^2$  and  $R^4$  are hydroxyl and  $R^1$  is either hydrogen, hydrocarbyl or hetero-substituted hydrocarbyl provided that at least one of  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  and  $R^4$  is hydrocarbyl containing on average at least 18 carbon atoms; the number of molar units of the compound represented by formula (Ia) being  $m$ , the number of molar units of the compound represented by formula (IIa) being  $n$ , wherein  $m$  is at least 1;  $n$  is at least 1; and the ratio of  $m$  to  $n$  ranging from about 0.1:1 to about 2:1.

19. The process of claim 18 including an initial oligomerization step wherein the compound corresponding to formula (IIa) is permitted to react prior to the addition of the compound corresponding to formula (Ia).

15

20. The process of claim 18 wherein the organic solvent comprises up to about 48% by weight of the reaction mixture.

21. The process of claim 18 wherein  $m$  is at least 1 and  $n$  is at least 2.

20

22. The process of claim 18 wherein the basic catalyst is alkali or alkaline earth metal hydroxide, ammonia, a hindered amine or a basic ion exchange resin.

23. The process of claim 18 wherein the basic catalyst is potassium hydroxide.

WO 03/018728

PCT/US02/26592

24. The process of claim 18 wherein the basic catalyst is ammonia or a hindered amine.
- 5 25. A process for making a metal salt, comprising the following steps:
- (I) forming a mixture of components (A) and (C);  
 component (A) being the compound of claim 1;  
 component (C) being a solvent comprising either component  
 (C-1) or (C-2);
- 10 component (C-1) being either (i) a polyhydric alcohol having 2 to 4 carbon atoms; (ii) a di- (C<sub>3</sub> or C<sub>4</sub>) glycol, (iii) a tri- (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) glycol or (iv) a mono- or poly-alkylene glycol alkyl ether of the formula:
- $$R^1(OR^2)_fOR^3 \quad (V)$$
- wherein the formula (V), R<sup>1</sup> is an alkyl group of 1 to about 6 carbon atoms, R<sup>2</sup> is an  
 15 alkylene group of 1 to about 6 carbon atoms, R<sup>3</sup> is hydrogen or an alkyl group of 1 to about 8 carbon atoms, and f is an integer from 1 to about 6;
- component (C-2) being a monohydric alcohol of 1 to about 4 carbon atoms in combination with a hydrocarbon solvent; and
- (II) adding a metal base (B) to the mixture of components (A) and (C), the  
 20 addition of the metal base (B) to the mixture of (A) and (C) being in a single addition or in a plurality of additions, steps (I) and (II) being performed concurrently or sequentially.
26. The process of claim 25 with the additional step of:
- (III) adding (D) carbon dioxide to the mixture of components (A), (B) and  
 25 (C) subsequent to each addition of component (B).
27. The process of claim 25 wherein component (C-1) further comprises: (a) a hydrocarbon solvent; or (b) either (i) water, (ii) a monohydric alcohol of 1 to about 20 carbon atoms, (iii) a ketone having up to about 20 carbon atoms, (iv) a carboxylic ester

WO 03/018728

PCT/US02/26592

having up to about 10 carbon atoms, or (v) an aliphatic, alicyclic or aromatic ether having up to about 20 carbon atoms, or mixture of two or more of (i) to (v).

28. The process of claim 26 wherein during step (I), (II) or (III), or prior to or subsequent to step (I), (II) or (III) the reaction mixture further comprises component (E); component (E) being either (i) a carboxylic acid or anhydride thereof containing about 6 to about 100 carbon atoms; (ii) a di- or polycarboxylic acid or anhydride thereof containing from about 36 to about 100 carbon atoms; (iii) a hydrocarbyl-substituted sulphonic acid or anhydride thereof; (iv) a hydrocarbyl-substituted salicylic acid or anhydride thereof; (v) a hydrocarbyl-substituted naphthenic acid or anhydride thereof; (vi) a hydrocarbyl-substituted phenol; or (vii) a mixture of two or more of (i) to (vi).

29. The process of claim 25 wherein said process is conducted at a temperature in the range of about 15°C to about 200°C.

30. The process of claim 25 wherein the weight ratio of (A) to (C) ranges from about 10 to about 65 parts of (A) per 100 parts of (C).

31. The process of claim 25 wherein the mole equivalent ratio of component (B) to component (A) is from about 0.05 to about 20 mole equivalents of (B) per mole equivalent of (A).

32. The process of claim 26 wherein the ratio of the number of moles of metal in (B) to the number of moles of carbon dioxide in (D) is from about 0.3 to about 1.6 moles of metal in (B) per mole of carbon dioxide in (D).

33. The process of claim 28 wherein the amount of component (E) is up to about 40% by weight based on the combined weight of components (A), (B), (C), (D) and (E).

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Internal Application No PCT/US 02/26592
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C10M159/22 C07C65/105		
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) IPC 7 C10M C07C		
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, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	WO 02 072529 A (LUBRIZOL CORP) 19 September 2002 (2002-09-19) page 2, line 1-12 page 4, line 1-5; claims; examples 1,2 ---	1-33
X	EP 0 708 171 A (LUBRIZOL CORP) 24 April 1996 (1996-04-24) page 1, line 1-14 page 4, line 32-35,41-58; claims 1-8; example 24 ---	1-33
X	EP 0 779 355 A (LUBRIZOL CORP) 18 June 1997 (1997-06-18) page 20, line 13-58 page 18, line 44 -page 19, line 19 --- -/--	1-14, 18-33
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents:		
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		*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
*E* earlier document but published on or after the international filing date		*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
*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)		**A* 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.
*O* document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means		*S* document member of the same patent family
*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 27 November 2002	Date of mailing of the international search report 05/12/2002	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Marquis, D	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internet Application No  
PCT/US 02/26592

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 25677 A (LUBRIZOL ADIBIS HOLDINGS LTD ;MORETON DAVID JOHN (GB)) 27 May 1999 (1999-05-27) page 8 -page 9; claims; example 1 -----	1-33
X	WO 99 25793 A (BP OIL INT ;TAYLOR SPENCER EDWIN (GB)) 27 May 1999 (1999-05-27) page 7, line 16-19; claims; example A -----	1-33

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat. application No  
PCT/US 02/26592

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02072529	A	19-09-2002	WO 02072529 A1 19-09-2002
EP 0708171	A	24-04-1996	US 6310011 B1 30-10-2001 AU 689949 B2 09-04-1998 AU 3421095 A 02-05-1996 BR 9504829 A 07-10-1997 CA 2160528 A1 18-04-1996 EP 0708171 A2 24-04-1996 JP 8183983 A 16-07-1996 SG 45113 A1 16-01-1998
EP 0779355	A	18-06-1997	US 6340659 B1 22-01-2002 EP 0779355 A2 18-06-1997 JP 9176669 A 08-07-1997
WO 9925677	A	27-05-1999	AU 1047299 A 07-06-1999 EP 0954517 A1 10-11-1999 WO 9925677 A1 27-05-1999 JP 2001508084 T 19-06-2001 US 6200936 B1 13-03-2001
WO 9925793	A	27-05-1999	AT 206744 T 15-10-2001 AU 733400 B2 10-05-2001 AU 1164199 A 07-06-1999 BG 104518 A 30-03-2001 BR 9814151 A 27-11-2001 CA 2309061 A1 27-05-1999 CN 1278856 T 03-01-2001 DE 69802003 D1 15-11-2001 EP 1029026 A1 23-08-2000 GB 2346154 A , B 02-08-2000 WO 9925793 A1 27-05-1999 HU 0004736 A2 28-04-2001 JP 2002506085 T 26-02-2002 NO 20002471 A 05-07-2000 PL 340304 A1 29-01-2001 SK 6772000 A3 03-12-2001 TR 200001227 T2 22-01-2001 US 6270537 B1 07-08-2001 US 2001003231 A1 14-06-2001 ZA 9809742 A 26-04-2000

## フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
C 1 0 M 129/24	C 1 0 M 129/24	
C 1 0 M 129/54	C 1 0 M 129/54	
C 1 0 M 129/94	C 1 0 M 129/94	
C 1 0 M 139/00	C 1 0 M 139/00	A
C 1 0 M 159/04	C 1 0 M 159/04	
C 1 0 M 159/12	C 1 0 M 159/12	
C 1 0 M 159/22	C 1 0 M 159/22	
C 1 0 M 169/04	C 1 0 M 169/04	
C 1 0 M 177/00	C 1 0 M 177/00	
// C 1 0 N 10:02	C 1 0 N 10:02	
C 1 0 N 10:04	C 1 0 N 10:04	
C 1 0 N 30:04	C 1 0 N 30:04	
C 1 0 N 40:25	C 1 0 N 40:25	
C 1 0 N 60:14	C 1 0 N 60:14	
C 1 0 N 70:00	C 1 0 N 70:00	

(81) 指定国 EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), AE, AG, AL, AM, AN, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74) 代理人 100113413

弁理士 森下 夏樹

(72) 発明者 モートン, デービット ジェイ.

イギリス国 ディーイー56 0 キューエイチ デービシャイアー, ベルパー, ミルフォード, チェブリン ブラエ オフ チェブリン ロード

(72) 発明者 コック, ステファン ジェイ.

イギリス国 ディーイー56 2 エルエー デービシャイアー, ベルパー, アンバーゲート, ライドウェイ - オン - ザ - ヒル 3

(72) 発明者 クレッシー, デービット

イギリス国 ディーイー56 1 エヌジェー デービシャイアー, ベルパー, ブラッドウェル ウェイ 27

F ターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AB61 AB84 AC25 AC41 AC47 BE10 BE11 BE41  
 BJ50 BN30 BS30 BS70  
 4H104 AA06R BA04R BB12R BB24C BB24R BC07C BC07R BJ05 DA02C DB01C  
 DB06C EA22C FA01 FA02 JA18 LA02 PA41