

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6660843号
(P6660843)

(45) 発行日 令和2年3月11日(2020.3.11)

(24) 登録日 令和2年2月13日(2020.2.13)

(51) Int.Cl. F I
C 1 O M 163/00 (2006.01) C 1 O M 163/00
 C 1 O M 133/56 (2006.01) C 1 O M 133/56
 C 1 O M 159/24 (2006.01) C 1 O M 159/24
 C 1 O M 159/22 (2006.01) C 1 O M 159/22
 C 1 O M 159/20 (2006.01) C 1 O M 159/20

請求項の数 10 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-149228 (P2016-149228)
 (22) 出願日 平成28年7月29日(2016.7.29)
 (65) 公開番号 特開2017-31405 (P2017-31405A)
 (43) 公開日 平成29年2月9日(2017.2.9)
 審査請求日 令和1年7月26日(2019.7.26)
 (31) 優先権主張番号 14/813,257
 (32) 優先日 平成27年7月30日(2015.7.30)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)

早期審査対象出願

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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 分散剤添加物および添加剤濃縮物およびこれらを含む潤滑油組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

100 にて測定された場合40~300cStの動粘度を有し、希釈オイル中に分散剤-洗浄剤コロイド錯体を含む潤滑油添加剤濃縮物であって、

該分散剤が、1分子当たり4~8個の窒素原子を持つ、または平均してこのような窒素原子数を持つポリアミンと、1,300~2,500ダルトンの数平均分子量および少なくとも65%の末端ビニリデン含有率を持つポリブテンおよびマレイン酸および/またはコハク酸無水物から、エンマレイン酸処理法によって誘導され、かつ、1.7超で2.5未満のコハク酸無水物(SA)官能価を有するポリブテニルコハク酸無水物(PIBSA)と、のポリブテニルスクシンイミド反応生成物を含み；かつ

該洗浄剤コロイドが、(i) スルホネート、(ii) フェネートおよび(iii) カルボキシレート界面活性剤から選択される1種またはそれ以上の界面活性剤に由来する、370~1,000mg KOH/gという全塩基価(TBN)を有する過塩基化洗浄剤を含み；

該濃縮物における該分散剤対該洗浄剤コロイドの質量比が1.4~3.0であり；かつ

該分散剤および洗浄剤コロイドが、一緒に、A.I.基準で該濃縮物の少なくとも28質量%から50質量%を構成する、前記潤滑油添加剤濃縮物。

【請求項 2】

前記分散剤が、0.7~1.3のカップリング比を持つ、請求項1記載の潤滑油添加剤濃縮物。

【請求項 3】

前記分散剤が、0.9~1.1のカップリング比を持つ、請求項2記載の潤滑油添加剤濃縮物。

【請求項4】

前記分散剤が0.07未満の増粘効率(TE)を持つ、請求項1記載の潤滑油添加剤濃縮物。

【請求項5】

前記分散剤-洗浄剤コロイド錯体が、4未満の改善された増粘効率(TE_m)を持つ、請求項1記載の潤滑油添加剤濃縮物。

【請求項6】

更に、亜鉛-リン磨耗防止剤、モリブデン含有磨耗防止剤、有機摩擦調整剤、酸化防止剤、前記ポリブテニルスクシンイミド反応生成物以外の分散剤、粘度調整剤、流動点降下剤、界面活性剤および前記過塩基化洗浄剤以外の洗浄剤添加物からなる群から選択される少なくとも1種の追加の添加剤をも含む、請求項1記載の潤滑油添加剤濃縮物。

10

【請求項7】

前記ポリブテニルスクシンイミド反応生成物が、前記濃縮物における分散剤の全質量の少なくとも61質量%を構成する、請求項1記載の潤滑油添加剤濃縮物。

【請求項8】

前記ポリブテニルスクシンイミド反応生成物が、前記濃縮物における分散剤の全質量の少なくとも61質量%を構成する、請求項6記載の潤滑油添加剤濃縮物。

【請求項9】

前記過塩基化洗浄剤が、前記濃縮物における洗浄剤の全質量の少なくとも70質量%を構成する、請求項1記載の潤滑油添加剤濃縮物。

20

【請求項10】

前記過塩基化洗浄剤が、前記濃縮物における洗浄剤の全質量の少なくとも70質量%を構成する、請求項6記載の潤滑油添加剤濃縮物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、潤滑油組成物用の改善された分散剤、及び、このような分散剤を含有する潤滑油添加剤濃縮物に関する。より詳しくは、本発明は、該分散剤および過塩基化洗浄剤コロイドの両方を含む許容される動粘度の安定な潤滑油濃縮物を提供することができるように、スラッジ/ワニス形成ピストンの清浄度の優れた制御性、リング-粘着性能およびスス付着オイルのレオロジー制御性を提供し、同時に該過塩基化洗浄剤コロイドとの相互作用を低減した、改善された分散剤を対象とする。

30

【背景技術】

【0002】

一般的に、ガソリンおよびディーゼルエンジン用の潤滑油に係る性能の改善を試みるのに、添加剤が使用されている。添加剤または添加剤パッケージは、多くの目的、例えば洗浄性を改善し、エンジンの消耗を低減し、熱および酸化に対して潤滑油を安定化し、オイル消費率を低減し、腐食を防止しおよび摩擦損失を低減する目的で使用されうる。「分散剤」は、該オイル内のオイルの使用中的酸化およびその他のメカニズムによって形成される不溶性物質を維持し、スラッジの凝集およびこれら不溶性物質の沈殿を阻害するために使用される。該分散剤のその他の機能は、スス粒子の凝集防止を含み、その結果としてスス付着オイルのレオロジー制御、および該エンジンピストン上でのデポジット形成防止をもたらす。

40

今日使用されている実質上全ての分散剤は、(1) 一般的にカルボン酸アシル化剤とも呼ばれている、ポリアルケニル-置換モノ-またはジ-カルボン酸無水物またはエステル(例えば、ポリイソブテニルコハク酸無水物または「PIBSA」); および(2) 求核性試薬(例えば、アミン、アルコール、アミノアルコールまたはポリオール)の反応生成物である。より詳しくは、商業的に利用されている実質上全ての分散剤は、スクシンイミド分散剤、即ちポリイソブテニルコハク酸無水物とアミン、特にポリアミンとの反応生成物である。

50

【0003】

分散剤の性能を高めるための一手法は、該分散剤の疎水性ポリマー鎖上の極性ヘッド基の平均数を増大することであった。これは、初期のスラッジおよびデポジットプリカーサまたはスス粒子との、より一層の相互作用を可能とする。このような高められた相互作用は、改善された性能をもたらすことが期待できるが、但し該疎水性ポリマー鎖が、該オイル内での溶解性を維持するのに十分に大きく、一方で高められた極性ロード(polar load)を持つことを条件とする。疎水性ポリマー鎖当たりの極性ヘッド基の平均数を増大する方法は、そのコハク酸化(succination)比、またはスクシンイミド分散剤の官能価(F)を高めることを含む。かかる方法は米国特許第4,234,435号に記載されており、この特許は、有意な鎖延長を持つ、官能価の高い分散剤を与えるための、塩素-支援マレイン酸処理(maleation)法の利用を記載している。鎖延長は、該多官能性コハク酸基が、多官能性アミン基と縮合して、有意に該分散剤のサイズを高める場合に起こる。これらの鎖延長された分散剤は、高い増粘効率を与えた。しかし、この大きなサイズの鎖延長された分散剤は、実際に改善するというよりはむしろ劣化するようなデポジット制御を引き起こし、また他の極性添加剤、特に洗浄剤コロイドとの相互作用を劇的に増大させた。これら分散剤と過塩基化洗浄剤とのブレンドは、しばしばゲル化をもたらし、そのため添加剤濃縮物を調製するために、特別なブレンド手順が必要となった。従って、適度な官能化レベルを持つスクシンイミド分散剤が、性能上の理由(改善されたデポジット制御)および過塩基化洗浄剤との組合せによる添加剤濃縮物の製造の双方を鑑みて、より望ましいと考えられた(米国特許第6,743,757号；同第6,734,148号；および同第6,127,321号を参照のこと)。

10

20

【0004】

スクシンイミド分散剤が誘導されるポリアルケニル-置換モノ-またはジ-カルボン酸無水物またはエステルは、ハロゲン(例えば、塩素)-支援アルキル化法を用いて製造でき、またハロゲンを含まない熱または「エン(ene)」反応法を利用して製造されるものであり得る。「従来の」ルイス酸触媒ポリアルケンを使用する場合、高官能価カルボン酸アシル化剤、特にポリイソブチレンコハク酸無水物(「PIBSA」)は、該ハロゲンを含まない熱反応法によってもたらしことはできない。しかし、より高い官能価(例えば、1.3を超える官能価)を持つPIBSAは、高い末端ビニリデン含有率(65%を超え、例えば70%、80%または85%を超える)を持つポリアルケン(特に、ポリイソブチレン)を用いる該熱的方法により製造し得る。高末端ビニリデン含有率のポリイソブチレン生成物(高度に反応性のポリイソブチレンまたは「HR-PIB」と呼ばれる)を製造するための方法は、例えば米国特許第4,152,499号に記載されており、またHR-PIB生成物は、TPCから、またはバースフ(BASF)から、グリッソパル(GlissopalTM)との商品名の下に市場で入手し得る。1.3を超える官能価を持ち、高末端ビニリデン含有率を持つポリイソブチレンを使用する該熱的方法により製造されるPIBSAが、これから誘導されるスクシンイミド分散剤と共に、EP 0 355 895において記載されている。HR-PIBを利用して該熱的方法により生成されるPIBSAを由来とする、適度な官能価の分散剤(「熱分散剤」)は、米国特許第6,743,757号において上記塩素-支援アルキル化法を用いて製造されたPIBSAを由来とする対応する分散剤(「クロロ-分散剤」)と比較して、改善されたピストン清浄度特性を与えることが示された。比較的高い分子量のクロロ分散剤と、分散剤の全質量を基準として20~40質量%の比較的低い分子量の熱分散剤との混合物の使用は、該高分子量のクロロ分散剤が、唯一の分散剤として使用された場合と比較して、過塩基化スルホネート洗浄剤を含有する添加剤パッケージの、保存中の粘度における増大を減じるものとして、米国特許第7,615,521号に記載されている。

30

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、極めて高い官能価の分散剤を含む添加剤濃縮物を対象としており、該分散剤は、過塩基化洗浄剤コロイドとブレンドした場合に、高レベルの粘度増加を引き起こさず、結果として流体状態を維持する添加剤濃縮物を与え、また改善されたピストンデポジット制御性能を与える。如何なる特定の理論にも拘泥されるつもりはないが、過塩基化洗浄

50

剤コロイドと相溶性の高官能価分散剤を、該分散剤のポリマー鎖の末端部におけるコハク酸官能基をクラスター化し、一方同時に「遠隔の(remote)」官能化の程度を最小化することにより提供でき、幾分かのコハク酸官能基は、該ポリマー鎖の末端部からある距離隔てて配置されているであろう。遠隔構造(remote architecture)は、該分散剤のサイズおよび濃縮物中の2つの過塩基化洗浄剤コロイド粒子間の橋架けの発現を増大するものと思われる、これは、ゲル化または極めて高い濃縮物粘度をもたらす。対照的に、上記クラスター化された構造は、ポリマー鎖当たりの極性ヘッド基数の増大を可能とし、一方同時に鎖延長による粘度増加を適度なレベルに抑え、改善されたデポジットの抑制をもたらす、該分散剤および過塩基化コロイド状洗浄剤の両方を含む流動性添加剤濃縮物のブレンドを可能とする。このクラスター化構造は、塩素-支援マレイン酸処理法ではなく寧ろエンまたは熱的マレイン酸処理法を用いて、高末端ビニリデン含有率を持つポリマーで生成されて、コハク酸官能性を組み込む。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の第一の局面によれば、100 において約40～約300cStの動粘度を持ち、分散剤-洗浄剤コロイド錯体を含む潤滑油添加剤濃縮物が提供され、ここで該分散剤は、1分子当たり4～8個の窒素原子を持つ、または平均してこのような窒素原子数を持つポリアミンと、約1,300～約2,500ダルトンの数平均分子量(M_n)および少なくとも約65%の末端ビニリデン含有率を持つポリブテンおよびマレイン酸無水物から、エンマレイン酸処理法により誘導されるポリブテニルコハク酸無水物(PIBSA)とのポリブテニルスクシンイミド反応生成物を含み、該PIBSAは、1.7を超えかつ約2.5未満のコハク酸無水物(SA)官能価(F)を有し、また該洗浄剤コロイドは、約370～約1,000mgKOH/gの全塩基価(TBN)を有し(ここで、該TBNは活性成分(A.I.)を基準として計算され)、(i) スルホネート、(ii) フェネート、および(iii) カルボキシレート界面活性剤から選択される1種またはそれ以上の界面活性剤由来の過塩基化洗浄剤を含み；ここで該濃縮物における該分散剤対該洗浄剤コロイドの質量比は、約0.5～約5.0であり；かつ該分散剤および洗浄剤コロイドは、一緒に、A.I.基準で該濃縮物の少なくとも28質量%を構成する。

本発明の第二の局面においては、上記第一の局面におけるような潤滑油添加剤濃縮物が提供され、ここでそのポリブテニルスクシンイミド反応生成物は、約0.7～約1.2のカップリング比(coupling ratio)を持つ。

本発明の第三の局面においては、上記第一または第二の局面におけるような潤滑油添加剤濃縮物が提供され、ここでそのポリブテニルスクシンイミド反応生成物の増粘効率(TE)は、約0.07未満である。

本発明の第四の局面においては、上記第一、第二または第三の局面におけるような潤滑油添加剤濃縮物が提供され、ここでその分散剤-洗浄剤コロイド錯体は、約4未満の改善された増粘効率(TE_m)を持つ。

【0007】

本発明の第五の局面においては、1分子当たり4～8個の窒素原子を持つ、または平均してこのような窒素原子数を持つポリアミンと、約1,300～約2,500の数平均分子量(M_n)および少なくとも約65%の末端ビニリデン含有率を持つポリブテンおよびコハク酸および/またはマレイン酸無水物から、エンマレイン酸処理(ene maleation)法により誘導され、かつ1.7を超えかつ約2.5未満のコハク酸無水物(SA)官能価(F)を有するポリブテニルコハク酸無水物(PIBSA)とのポリブテニルスクシンイミド反応生成物が提供される。

本発明の第六の局面においては、上記第五の局面におけるような、約0.7～約1.2のカップリング比を持つ、ポリブテニルスクシンイミド反応生成物が提供される。

本発明の第七の局面においては、上記第四または第五の局面におけるような、約0.07未満の増粘効率(TE)を持つ、ポリブテニルスクシンイミド反応生成物が提供される。

本発明に係るその他のおおよび更なる目的、利点および特徴は、以下の明細事項を参照することにより理解されるであろう。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明との関連で有用な分散剤はポリブテニルスクシンイミド分散剤であり、これは1分子当たり4~8個の窒素原子を持つ、または平均してこのような窒素原子数を持つポリアミンと、約1,300、1,400、1,500を超え、および好ましくは1,800を超えかつ約2,500未満、例えば約2,400未満の数平均分子量(M_n)を有し、また1.7を超えかつ2.5未満の、例えば1.7を超えかつ約2.2未満、好ましくは約1.8~約2.5、例えば約1.8または約1.9~約2.3または約2.2のコハク酸無水物(SA)官能価(F)を持つポリブテン由来のポリブテニルコハク酸無水物(PIBSA)との反応生成物である。好ましくは、該ポリブテニルコハク酸無水物(PIBSA)は、少なくとも約65%、70%、または80%、好ましくは少なくとも約85%の末端ビニリデン含有率を持つポリブテンと、コハク酸および/またはマレイン酸無水物とから、エンまたは熱的マレイン酸処理法により誘導される。

10

官能価(F)は、以下の式に従って決定することができる：

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

(式中、SAPは鹸化価(即ち、ASTM D94に従って決定される、該コハク酸-含有反応生成物1グラム中の酸性基の完全な中和において消費されるKOHのミリグラム数)であり、 M_n は、該出発オレフィンポリマー(ポリブテン)の数平均分子量であり、A.I.は該コハク酸-含有反応生成物の活性成分の百分率(残部は、未反応のポリブテンおよび希釈剤である)であり、およびMWは該ジカルボン酸-生成部分の分子量(マレイン酸無水物については98)である。)一般的に、各ジカルボン酸-生成部分(コハク酸基)は、求核性基(ポリアミン部分)と反応し、該PIBSA中のコハク酸基数は、完成した分散剤中の求核性基の数を決定するであろう。

20

ポリマー分子量、特に M_n は、様々な公知技術により決定し得る。一つの有用な方法は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)であり、これは付随的に分子量分布に関する情報を与える(W. W. Yau, J. J. Kirkland & D. D. Bly, 「最新式のサイズ排除液体クロマトグラフィー(Modern Size Exclusion Liquid Chromatography)」, ジョンウイリー & サンズ(John Wiley and Sons), N.Y., 1979を参照のこと)。分子量、特により低分子量ポリマーの分子量を測定するためのもう一つの有用な方法は、蒸気圧浸透圧測定法である(例えば、ASTM D3592を参照のこと)。

【0009】

本発明に係る上記分散剤の作製において使用される適当な炭化水素またはポリマーは、イソブテンのカチオン重合により製造されるポリマーを含む。この群由来の通常のポリマーは、約35~約75質量%のブテン含有率および約30~約60質量%のイソブテン含有率を持つ C_4 製油所流の、三フッ化ホウ素(BF_3)等のルイス酸触媒の存在下での重合により得られるポリイソブテンを含む。好ましくは、該ポリイソブテンは、末端ビニリデンオレフィンを持つ反応性イソブチレンポリマーを製造するために、純粋なイソブチレン流またはラフィネート(Raffinate) I流から製造される。好ましくは、高度に反応性のポリイソブチレン(HR-PIB)と呼ばれるこれらポリマーは、少なくとも65%、例えば70%、より好ましくは少なくとも80%、最も好ましくは少なくとも85%の末端ビニリデン含有率を持つ。このようなポリマーの製造は、例えば米国特許第4,152,499号において記載されている。HR-PIBは公知であり、またHR-PIBは、TPCから、またはバسف(BASF)から、グリッソパル(Glisso palTM)との商品名の下に市場で入手し得る。HR-PIBと不飽和カルボン酸または無水物との熱的反応のための方法、および得られるこのアシル化剤(PIBSA)とアミンとを更に反応させるための方法は周知であり、また例えば米国特許第4,152,499号およびEP 0 355 895において記載されている。好ましくは、本発明の分散剤を製造するのに使用される該HR-PIBは、狭い分子量分布(MWD)を持つであろう。該分子量分布は、同様に重量平均分子量(M_w)対数平均分子量(M_n)比により決定される如き多分散性とも呼ばれる。具体的には、本発明の分散剤が誘導される該HR-PIBは、約1.2~約3.0、例えば約1.5~約2.5、より好ましくは約1.6~約2.2の M_w/M_n を持つ。

30

40

上記要求される官能価を与えるために、上記モノ不飽和カルボン酸反応体(マレイン酸無水物)は、典型的にポリマーのモル数を基準として、約10~約300モル%過剰、好ましく

50

は約30～約200モル%過剰、例えば50～100モル%過剰の範囲の量で使用されるであろう。未反応の過剰量モノ不飽和カルボン酸反応体は、必要ならば、例えば、通常は減圧下で行われるストリッピングにより、その最終的な分散剤生成物から除去できる。

【0010】

本発明に係る分散剤の形成において有用なアミンは、1分子当たり4～8個の窒素原子、好ましくは1分子当たり約6～約8個の窒素原子を持つ、または平均してこのような窒素原子数を持つポリアミンを含む。これらのアミンは、ヒドロカルビルアミンであり得、あるいは主としてヒドロカルビルアミンであって、そのヒドロカルビル基が他の基、例えばヒドロキシ基、アルコキシ基、アミド基、ニトリル、イミダゾリン基等を含むヒドロカルビルアミンであり得る。アミン化合物の混合物、例えばアルキレンジハライドとアンモニアとの反応により製造されるもの等が、有利に使用できる。好ましいアミンは、例えば1,2-ジアミノエタン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,6-ジアミノヘキサンを含む脂肪族飽和アミン；ポリエチレンアミン、例えばジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン；およびポリプロピレンアミン、例えば1,2-プロピレンジアミン；およびジ-(1,2-プロピレン)トリアミンである。PAMとして知られているこのようなポリアミン混合物は、市場から入手できる。同様に、有用なポリアミン混合物は、PAM生成物由来の軽質留分を蒸留することにより誘導される混合物をも含む。「重質」PAMまたはHPAMとして知られる、この得られる混合物は、同様に市場から入手し得る。PAMおよび/またはHPAM両者の特性および属性は、例えば米国特許第4,938,881号；同第4,927,551号；同第5,230,714号；同第5,241,003号；同第5,565,128号；同第5,756,431号；同第5,792,730号；および同第5,854,186号に記載されている。

好ましくは、本発明の分散剤は、1.3以下、例えば約0.7～約1.3、好ましくは約0.8～約1.12、最も好ましくは約0.9～約1.1のカップリング比を持つ。本件開示との関連で、「カップリング比(coupling ratio)」とは、上記PIBSAにおけるスクシニル基対上記ポリアミン反応体における一級アミノ基の比として定義できる。本発明の実施において有用な分散剤(1または複数)は、好ましくはビス-スクシンイミドである。

【0011】

好ましくは、本発明の分散剤は、約0.07未満、例えば約0.06未満の、増粘効率(thickening efficiency)(以下において定義されるようなTE)を持つ。

本発明の潤滑油添加剤濃縮物は、本発明に係る高分子量で高官能価の分散剤以外のポリマー系分散剤添加物を含むことができるが、本発明の分散剤は、好ましくは該濃縮物における分散剤の全質量の少なくとも61質量%、例えば少なくとも70質量%、より好ましくは少なくとも80質量%、例えば少なくとも85または90または95質量%を構成する。このような「他のポリマー系分散剤添加物」は、1分子当たり4～8個の窒素原子を含み、または平均してこのような窒素原子数を持つポリアミンと、1,300未満の数平均分子量(M_n)および少なくとも約65%の末端ビニリデン含有率を持つポリブテンおよびマレイン酸無水物から、エンマレイン酸処理法により誘導され、かつ/または、1.7未満のコハク酸無水物(SA)官能価(F)を持つポリブテニルコハク酸無水物(PIBSA)とのポリブテニルスクシンイミド反応生成物、並びにハロゲン(例えば、塩素)支援アルキル化法を利用して製造されるスクシンイミド分散剤を含むことができる。該「他のポリマー系分散剤添加物」は、同様にポリブテン以外のポリマー、例えばポリプロピレンポリマー、エチレン-プロピレンコポリマー、エチレン-ブテンコポリマーおよびブテンとマレイン酸無水物とのコポリマーから誘導される分散剤を含むこともできる。

【0012】

本発明の上記高分子量で高官能価の分散剤および上記「他のポリマー系分散剤添加物」の何れかまたは両者は、様々な従来の後処理、例えば米国特許第3,087,936号および同第3,254,025号において一般的に教示されているようなハウ素化によって後処理することができる。該分散剤のハウ素化は、アシル窒素-含有分散剤を、アシル化窒素組成物(acylated nitrogen composition)の1モル当たり約0.1～約20原子割合(atomic proportion)のハウ素を与えるのに十分な量の、ハウ素化合物、例えば酸化ハウ素、ハロゲン化ハウ素ボロン

酸(boron acids)、およびボロン酸のエステルで処理することにより容易に達成される。有用な分散剤は約0.05～約2.0質量%、例えば約0.05～約0.7質量%のホウ素を含有する。脱水されたホウ酸ポリマー(主として $(\text{HBO}_2)_3$)として該生成物中に現れるホウ素は、該分散剤のイミドおよびジイミドに、該ジイミドのメタホウ酸塩等のアミン塩として結合しているであろう。ホウ素化は、約0.5～4質量%、例えば約1～約3質量%(アシル室素化合物の質量を基準として)のホウ素化合物、好ましくはホウ酸を、通常はスラリーとして、該アシル室素化合物に添加し、また約135～約190℃、例えば140～170℃にて、約1～約5時間に渡り攪拌しつつ加熱し、次いで室素ストリップングすることにより行うことができる。あるいはまた、該ホウ素処理は、ホウ酸を該ジカルボン酸物質とアミンとの高温反応混合物に添加し、一方で水を除去することにより行うことができる。当分野において一般的に知られている他の後処理法も適用し得る。好ましくは、本発明の高分子量で高官能価の分散剤は、ホウ素化されない。

10

【0013】

本発明の上記高分子量で高官能価の分散剤および上記「他のポリマー系分散剤添加物」の何れかまたは両者は、同様に「キャッピング剤」と反応させることにより後処理することもできる。従来、室素-含有分散剤は、フルオロエラストマー製エンジンシールに対してこのような分散剤の示す悪影響を減じるために、「キャッピング」されている。多数のキャッピング剤および方法が知られている。該公知の「キャッピング剤」の中で、塩基性分散剤のアミノ基を非塩基性部分(例えば、アミドまたはイミド基)に転化するものが最も適している。室素-含有分散剤とアルキルアセトアセテート(例えば、エチルアセトアセテート(EAA))との反応は、例えば米国特許第4,839,071号；同第4,839,072号；および同第4,579,675号に記載されている。室素-含有分散剤と蟻酸との反応は、例えば米国特許第3,185,704号に記載されている。室素-含有分散剤と他の適当なキャッピング剤との反応生成物は、米国特許第4,663,064号(グリコール酸)；同第4,612,132号；同第5,334,321号；同第5,356,552号；同第5,716,912号；同第5,849,676号；同第5,861,363号(アルキルおよびアルキレンカーボネート、例えばエチレンカーボネート)；同第5,328,622号(モノ-エポキシド)；同第5,026,495号；同第5,085,788号；同第5,259,906号；同第5,407,591号(ポリ(例えば、ビス)-エポキシド)；および同第4,686,054号(マレイン酸無水物またはコハク酸無水物)に記載されている。上記リストは包括的なものではなく、分散剤をキャッピングするその他の方法が、当業者にとっては公知である。好ましくは、本発明の高分子量で高官能価の分散剤は、キャッピング剤との反応によって後処理されてはいない。

20

30

金属-含有または灰分-形成洗浄剤は、デポジットを減じまたは除去するための洗浄剤および酸中和剤または錆止め剤両者として機能し、それにより磨耗および腐食を減じかつエンジン寿命を延長する。洗浄剤は、一般的に長い疎水性尾部を持つ極性ヘッドを含む。該極性ヘッドは、酸性有機化合物の金属塩を含む。該塩は、実質的に化学量論的な量で該金属を含み、その場合において該塩は通常正塩または中性塩として記載される。大量の金属塩基を、過剰量の金属化合物(例えば、酸化物または水酸化物)と酸性ガス(例えば、二酸化炭素)と反応させることにより組込むことができる。この得られる過塩基化洗浄剤は、金属塩基(例えば、水酸化物またはカルボナート)ミセルの外側層として、中和された洗浄剤を含む。

40

【0014】

洗浄剤は、従来、該洗浄剤組成物の僅かに約50質量%～約55質量%が、活性成分(A.I.)を構成するように、希釈剤中に供給される。市販の洗浄剤の表示されたTBNが、実際に該洗浄剤組成物、即ち希釈オイル中に希釈された該洗浄剤のTBNである。希釈された状態にある標準的な(normal)または中性洗浄剤は、典型的に0～80mgKOH/gという、全塩基価即ちTBN(ASTM D2896に従って測定されうる)を持つ。希釈された状態にある過塩基化洗浄剤は、150mgKOH/gまたはこれを超えるTBNを持つことができ、また典型的には250～500mgKOH/gまたはこれを超えるTBNを持つであろう。

本発明の添加剤濃縮物は、A.I.基準で、約370～約1,000mgKOH/gのTBNを持つ1種またはそれ以上の過塩基化洗浄剤を含有する洗浄剤コロイドを含み、該過塩基化洗浄剤は、(i)

50

スルホネート；(ii) フェネート；および(iii) カルボキシレート(例えば、サリチレート)から選択される1種またはそれ以上の界面活性剤および金属、特にアルカリまたはアルカリ土類金属、例えばナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウムおよびマグネシウムから誘導される。A.I.基準で計算された該洗浄剤のTBNは、約200～約500mgKOH/gという、従来の洗浄剤組成物のTBNに相当し、該従来の組成物においてその活性洗浄剤は希釈された状態にある。

スルホネート洗浄剤はスルホン酸から製造でき、該スルホン酸は、典型的にアルキル置換芳香族炭化水素、例えば石油の精留あるいは芳香族炭化水素のアルキル化により得られるもの等をスルホン化することにより得られる。ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、ジフェニルまたはそのハロゲン誘導体、例えばクロロベンゼン、クロロトルエンおよびクロロナフタレンをアルキル化することにより得られるものが、例として含まれる。該アルキル化は、触媒の存在下で、約3～70を超える炭素原子を持つアルキル化剤を用いて実施し得る。該アルカリールスルホネートは、通常アルキル置換芳香族部分当たり約9～約80またはこれを超える炭素原子、好ましくは約16～約60個の炭素原子を含む。

【0015】

上記油溶性のアルキルまたはアルカリールスルホン酸は、上記金属の酸化物、水酸化物、アルコキシド、カルボナート、カルボキシレート、スルフィド、ヒドロスルフィド、ニトラート、ボラートおよびエーテルにより中和し得る。該金属化合物の量は、最終生成物の所望のTBNを考慮して選択されるが、典型的には化学量論的に必要とされる量の約100～220質量%(好ましくは少なくとも125質量%)の範囲にある。

フェネート洗浄剤、フェノールの金属塩および硫化フェノールは、適当な金属化合物、例えば酸化物または水酸化物との反応によって製造され、また中性または過塩基化生成物は、当分野において周知の方法により得ることができる。硫化フェノールは、フェノールと硫黄または硫黄-含有化合物、例えば硫化水素、硫黄モノハライドまたは硫黄ジハライドとを反応させて、一般的に、2またはそれ以上のフェノールが硫黄-含有ブリッジにより架橋されている化合物の混合物である生成物を形成することにより製造し得る。界面活性剤の型に関連してここにおいて使用される用語「フェネート」は、また例えば米国特許第5,616,816号に記載されているようにアルキル-架橋フェノール縮合物；並びに例えば米国特許第7,462,583号に記載されているように、しばしば「サリゲニン」とも呼ばれる、-CH₀またはCH₂OH₂基により置換された架橋フェノール縮合物をも含むことを意図する。

【0016】

カルボキシレート洗浄剤、例えばサリチレートは、芳香族カルボン酸と適当な金属化合物、例えば酸化物または水酸化物とを反応させることにより製造でき、また中性または過塩基化生成物は、当分野において周知の方法により得ることができる。該芳香族カルボン酸の芳香族部分は、窒素および酸素等のヘテロ原子を含むことができる。好ましくは、該部分は炭素原子のみを含み、より好ましくは該部分は、6個またはそれ以上の炭素原子を含み、例えばベンゼンが好ましい部分である。該芳香族カルボン酸は、1種またはそれ以上の芳香族部分、例えばアルキレンブリッジを介して融合または連結された1またはそれ以上のベンゼン環を含むことができる。そのカルボン酸部分は、直接または間接的に該芳香族部分に結合されていてもよい。好ましくは、該カルボン酸基は該芳香族部分の炭素原子、例えば該ベンゼン環上の炭素原子に直接結合されている。より好ましくは、該芳香族部分は、またヒドロキシ基またはスルホネート基等の第二の官能基をも含み、該第二の官能基は、該芳香族部分上の炭素原子に、直接または間接的に結合し得る。

芳香族カルボン酸の好ましい例は、サリチル酸およびその硫化誘導体、例えばヒドロカルビル置換サリチル酸およびその誘導体である。例えばヒドロカルビル置換サリチル酸を硫化する方法は、当業者には公知である。サリチル酸は、典型的にはフェノキシドの、例えばコルベ-シュミット(Kolbe - Schmitt)法によるカルボキシル化によって製造でき、またこの場合において、該酸は、一般的に、通常は希釈剤中で、カルボキシル化されていないフェノールとの混合物の状態で得られるであろう。

【0017】

油溶性サリチル酸における好ましい置換基は、アルキル置換基である。アルキル置換サリチル酸において、そのアルキル基は、有利には5~100、好ましくは9~30、特に14~20個の炭素原子を含む。2以上のアルキル基がある場合、該アルキル基の全てにおける炭素原子の平均数は、十分な油溶性を確保するために、好ましくは少なくとも9である。界面活性剤の型に関連してここにおいて使用される用語「カルボキシレート」は、同様に、例えば米国特許第5,714,443号；同第5,716,914号；同第6,090,759号；および6,090,760号において記載されているように、ステアリン酸等のカルボン酸により変性されているフェネート、例えば米国特許第5,808,145号；および同第6,001,785号に記載されているような所謂「フェノレート」、および場合により、例えば米国特許第6,200,936号に記載され、しばしば「サリキサレート(salixarate)」とも呼ばれている置換され架橋されたフェノール/サリチレート縮合物をも含むことが意図されている。

10

同様に、本発明の濃縮物中に存在し得る過塩基化洗浄剤は、例えば継続中の米国特許第6,153,565号；同第6,281,179号；同第6,429,178号；および同第6,429,179号等に記載されているような、混合界面活性剤系を用いて形成された「ハイブリッド」洗浄剤、例えばフェネート/サリチレート、スルホネート/フェネート、スルホネート/サリチレート、およびスルホネート/フェネート/サリチレートをも含む。

本発明の潤滑油添加剤濃縮物は、中性洗浄剤および本請求項で定義していない過塩基化洗浄剤並びに本発明の過塩基化洗浄剤を含むことができるが、本発明の過塩基化洗浄剤は、該濃縮物におけるコロイド状洗浄剤の全質量の、少なくとも70質量%、例えば少なくとも80質量%、好ましくは少なくとも85質量%、例えば少なくとも90または95質量%を構成するであろう。

20

【0018】

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

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

30

適当な希釈オイルの他の例は、ガス-液体(gas-to-liquid;「GTL」)オイルであり、即ち該希釈オイルは、フィッシャー-トロプシュ(Fischer-Tropsch)触媒を使用して、 H_2 およびCOを含有する合成ガスから製造された、フィッシャー-トロプシュ合成された炭化水素を由来とするオイルであり得る。これらの炭化水素は、典型的に希釈オイルとして有用とするためには、更なる処理を必要とする。例えば、これらは、当分野において公知の方法によれば、水素化異性化；水素化分解および水素化異性化；脱蠟；または水素化異性化および脱蠟であり得る。

合成潤滑油は、炭化水素油およびハロ-置換炭化水素油、例えば重合および共重合されたオレフィン(例えば、ポリブチレン、ポリプロピレン、プロピレン-イソブチレンコポリマー、塩素化ポリブテン、ポリ(1-ヘキセン)、ポリ(1-オクテン)、ポリ(1-デセン))；アルキルベンゼン(例えば、ドデシルベンゼン、テトラデシルベンゼン、ジノニルベンゼン、ジ(2-エチルヘキシル)ベンゼン)；ポリフェニル(例えば、ピフェニル、ターフェニル、アルキル化ポリフェノール)；およびアルキル化ジフェニルエーテルおよびアルキル化ジフェニルスルフィドおよびこれらの誘導体、類似体および同族体を含む。

40

【0019】

末端ヒドロキシル基がエステル化、エーテル化等によって変性されている、アルキレンオキサイドポリマーおよび共重合体およびその誘導体は、公知の合成潤滑油のもう一つの群を構成する。これらは、エチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドの重合により製造されるポリオキシアルキレンポリマー、およびポリオキシアルキレンポリマーのアルキルおよびアリールエーテル(例えば、1,000の分子量を持つメチルポリイソプロピレンゲ

50

リコールエーテルまたは1,000~1,500の分子量を持つポリエチレングリコールのジフェニルエーテル) ; およびこれらのモノ-およびポリカルボン酸エステル、例えばテトラエチレングリコールの酢酸エステル、混合C₃-C₈脂肪酸エステルおよびC₁₃オキソ酸ジエステルによって例証される。

合成潤滑油のもう一つの適当な群は、ジカルボン酸(例えば、フタル酸、コハク酸、アルキルコハク酸およびアルケニルコハク酸、マレイン酸、アゼライン酸、スベリン酸、セバシン酸、フマル酸、アジピン酸、リノール酸ダイマー、マロン酸、アルキルマロン酸、アルケニルマロン酸)と、様々なアルコール(例えば、ブチルアルコール、ヘキシルアルコール、ドデシルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコールモノエーテル、プロピレングリコール)とのエステルを含む。このよ

10

【0020】

同様に、合成オイルとして有用なエステルは、C₅~C₁₂モノカルボン酸と、ポリオールおよびポリオールエステル、例えばネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールおよびトリペンタエリスリトールとから

20

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

30

フランを含む。上記希釈オイルはグループI、グループII、グループIII、グループIVまたはグループVベースストックまたは前に述べたベースストックのブレンドを含むことができる。本発明における該ベースストックおよびベースオイルに関する定義は、米国石油協会(American Petroleum Institute (API))刊行の、「エンジンオイルに関するライセンスおよび認証制度(Engine Oil Licensing and Certification System)」, インダストリーサービスズデパートメント(Industry Services Department), 第14版, 1996年12月, 補遺1, 1998年12月において見出されるものと同一である。

特別な性能要件を満たすことを可能とするために、付随的な添加剤を、本発明の組成物に組入れることができる。本発明の潤滑油組成物に含めることのできる添加剤の例は、金属

40

【0021】

ジヒドロカルビルジチオホスフェート金属塩は、しばしば磨耗防止剤および酸化防止剤として使用される。この金属はアルカリまたはアルカリ土類金属、またはアルミニウム、鉛、スズ、モリブデン、マンガン、ニッケルまたは銅であり得る。その亜鉛塩は、上記潤滑油組成物の全質量を基準として、0.1~10、好ましくは0.2~2質量%の量で、潤滑油において最も普通に使用されている。これらは、公知の技術に従って、通常は1種またはそれ以上のアルコールまたはフェノールとP₂S₅とを反応させることにより、先ずジヒドロカルビルジチオリン酸(DDPA)を形成し、また次に該形成されたDDPAを亜鉛化合物で中和する

50

ことにより製造することができる。例えば、ジチオリン酸は、一級および二級アルコールの混合物を反応させることにより製造し得る。あるいはまた、多数のジチオリン酸を製造することができ、ここでその一つの上のヒドロカルビル基は、特性上完全に二級であり、また他方の上のヒドロカルビル基は、特性上完全に一級である。該亜鉛塩を製造するためには、任意の塩基性または中性亜鉛化合物を使用し得るが、その酸化物、水酸化物およびカルボナートが、最も一般的に使用される。市販の添加剤は、中和反応において過剰量の該塩基性亜鉛化合物を使用することから、しばしば過剰量の亜鉛を含む。

酸化抑制剤または酸化防止剤は、鉱油の使用における分解傾向を減じる。酸化性の分解は該潤滑剤中のスラッジ、該金属表面上のワニス-様デポジットから、また粘度の増大から明らかとなり得る。このような酸化抑制剤はヒンダードフェノール、窒素に直接結合している少なくとも2つの芳香族基を持つ芳香族アミン(例えば、ジフェニルアミン)、好ましくは $C_5 \sim C_{12}$ アルキル側鎖を持つアルキルフェノールチオエステルのアルカリ土類金属塩、カルシウムノニルフェノールスルフィド、油溶性フェネートおよび硫化フェネート、ホスホ硫化(phosphosulfurized)または硫化炭化水素またはエステル、リンエステル(phosphorous esters)、金属チオカルバメート、米国特許第4,867,890号に記載されているような油溶性銅化合物、およびモリブデン-含有化合物を含む。

【0022】

上記最終的なオイルに係る他の成分と相溶性である、摩擦調整剤および燃費改善剤を含めることも可能である。このような材料の例は、高級脂肪酸のグリセリルモノエステル、例えばグリセリルモノオレエート；長鎖ポリカルボン酸とジオールとのエステル、例えばダイマー化不飽和脂肪酸のブタンジオールエステル；オキサゾリン化合物；およびアルコキシル化アルキル-置換モノアミン、ジアミンおよびアルキルエーテルアミン、例えばエトキシル化牛脂アミンおよびエトキシル化牛脂エーテルアミンを含む。好ましい潤滑油組成物は、本発明の分散剤組成物、ベースオイル、および窒素-含有摩擦調整剤を含む。

その他の公知の摩擦調整剤は、油溶性有機モリブデン化合物を含む。このような有機モリブデン摩擦調整剤はまた、潤滑油組成物に酸化防止および磨耗防止の影響を与える。このような油溶性有機モリブデン化合物の例として、ジチオカルバメート、ジチオホスフェート、ジチオホスフィネート、キサンテート、チオキサンテート、スルフィド等、およびこれらの混合物を挙げることができる。特に好ましいものは、モリブデンジチオカルバメート、ジアルキルジチオホスフェート、アルキルキサンテートおよびアルキルチオキサンテートである。更に、該モリブデン化合物は、酸性モリブデン化合物であり得る。これらの化合物は、ASTMテストD-664またはD-2896滴定手順によって測定された場合、塩基性窒素化合物と反応するであろうし、また典型的には六価である。これに含まれるものは、モリブデン酸、モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸ナトリウム、モリブデン酸カリウム、およびその他のアルカリ金属モリブデン酸塩および他のモリブデン塩、例えばモリブデン酸水素ナトリウム、 $MoOCl_4$ 、 MoO_2Br_2 、 $Mo_2O_3Cl_6$ 、三酸化モリブデン、または同様な酸性モリブデン化合物である。

【0023】

適当な粘度調整剤の代表的な例はポリイソブチレン、エチレンおよびプロピレンのコポリマー、ポリメタクリレート、メタクリレートコポリマー、不飽和ジカルボン酸とビニル化合物とのコポリマー、スチレンおよびアクリル酸エステルの共重合体、およびスチレン/イソブレン、スチレン/ブタジエン、およびイソブレン/ブタジエンの部分水添コポリマー、並びにブタジエンおよびイソブレンの部分水添ホモポリマーである。

分散剤-粘度指数向上剤は、粘度指数向上剤および分散剤両者としての機能を果たす。粘度指数向上分散剤の例は、アミン、例えば芳香族アミンとヒドロカルビル-置換モノ-またはジ-カルボン酸の反応生成物を含み、ここにおいて該ヒドロカルビル置換基は、該化合物に粘度指数向上特性を付与するのに十分な長さの鎖を含む。一般に、該粘度指数向上分散剤は、例えば $C_3 \sim C_{10}$ 不飽和モノカルボン酸または $C_4 \sim C_{10}$ ジカルボン酸と、4~20個の炭素原子を持つ不飽和窒素-含有モノマーとのポリマー； $C_2 \sim C_{20}$ オレフィンと、アミン、ヒドロキシアミンまたはアルコールで中和された不飽和 $C_3 \sim C_{10}$ モノ-またはジ-カルボ

ン酸とのポリマー；またはエチレンと、 $C_3 \sim C_{20}$ オレフィンとのポリマーであって、更にその上に $C_4 \sim C_{20}$ 不飽和窒素-含有モノマーをグラフトするか、あるいはそのポリマー主鎖に不飽和酸をグラフトし、次に該グラフトされた酸のカルボン酸基とアミン、ヒドロキシルアミンまたはアルコールとを反応させることにより、更に反応させた該ポリマーであり得る。

流動点降下剤あるいはリユーベオイルフロー向上剤(LOFI)は、流体が流動するか、流れ得る最低温度を下げる。このような添加剤は周知である。該流体の低温流動性を改善するこれら添加剤の典型例は、 $C_8 \sim C_{18}$ ジアルキルフマレート/酢酸ビニルコポリマーおよびポリメタクリレートである。泡の制御は、ポリシロキサン型の消泡剤、例えばシリコーンオイルまたはポリジメチルシロキサンによって提供し得る。

10

【0024】

本発明においては、上記ブレンドの粘度の安定性を維持する添加剤を含めることが必要となる可能性がある。従って、極性基-含有添加剤は、ブレンド前の段階において適切に低粘度を実現するが、幾つかの組成物は、長期間に渡り保存された場合に、粘度を増大することが確認された。この粘度増加の制御において効果的な添加剤は、上で記載したように、無灰分散剤の製造において使用される、モノ-またはジ-カルボン酸または無水物との反応により官能化された長鎖炭化水素を含む。

本発明の潤滑油添加剤濃縮物において、分散剤対洗浄剤コロイドの質量比は、好ましくは約0.5～約5.0、例えば約1.0～約4.0または約1.5～約3.0である。好ましくは、分散剤および過塩基化コロイドは、共にA.I.基準で、該濃縮物の少なくとも28質量%、例えば少なくとも29質量%または30質量%を構成する。本発明の潤滑油添加剤濃縮物に係る全添加剤含有率は、該濃縮物の全質量を基準として、約30質量%～約70質量%、例えば約35質量%～約50質量%であり得る。

20

本発明の潤滑油添加剤濃縮物において、上記分散剤-洗浄剤コロイド錯体は、好ましくは約4未満、例えば約3未満の改良増粘効率(以下において定義されるような TE_m)を持つ。許容されるハンドリング性を保証するために、本発明の潤滑油添加剤濃縮物は、好ましくは約300cSt未満、例えば約250cSt未満または約200cSt未満の、100 における動粘度(kv_{100})を持つ。

【実施例】

【0025】

本発明は、以下の実施例を参照することによって更に理解されるであろう。その実施例において、全ての部は、特に述べられていない限り質量部であり、また該実施例は、本発明の好ましい態様を含む。

実施例

上述したように、分散剤の鎖延長は、多官能性PIBSA単位と多官能性アミン単位との縮合に起因する、該分散剤のサイズの増加を表す。分散剤の鎖延長は、SN100ベースオイル中の、1%活性成分(AI)溶液としての該分散剤の増粘効率(TE)を調べることにより首尾よく評価することができる：

$$TE = \log vis / vis_0$$

(式中、visは100 における該溶液の動粘度、また vis_0 は100 における該SN100ベースオイルの粘度を表す。)

40

以下の表1は、従来のPIBを用いて上記クロロ-支援(chloro-assisted)法により作製したPIBSAから製造された分散剤のTEを、HR-PIBを用いてエン法により作製したPIBSAから製造されたもののTEと、様々なPIB分子量およびコハク酸官能価レベルで比較している。これら全てのサンプルの製造においては、同一のポリアミンおよび化学量論を使用した。

【0026】

【表 1】

実施例	マレイン酸処理法	PIB分子量	官能価	TE
1	クロロ-支援	2225	1.4	0.057
2	クロロ-支援	2225	1.7	0.072
3	クロロ-支援	1300	1.7	0.071
4	エン	2300	1.4	0.056
5	エン	2300	1.9	0.047
6	エン	1300	1.9	0.047

【0027】

10

示されたように、従来のPIBを用い、上記クロロ-支援法を通して製造したPIBSAから調製した分散剤については、増大する官能価が、鎖延長のために、結果として増大した粘度をもたらした。しかし、意外にもHR-PIBを用いてエン法を通して製造したPIBSAから調製した分散剤については、増大する官能価が、実際に粘度を低下することが分かった。

濃縮物中の分散剤と洗浄剤コロイドとの間の相互作用のレベルは、高度に濃縮された媒体中で形成された分散剤-洗浄剤コロイド錯体の、改善された増粘効率(TE_m)を調べることで、首尾よく評価することができる：

$$TE_m = \log vis_{48} / vis_0$$

(式中、 vis_{48} は100 におけるSN100ベースオイル中の48%AI分散剤-洗浄剤錯体の動粘度であり、 vis_0 は100 におけるSN100ベースオイルの動粘度である。)該48%AI濃度は、意図的に、可能な相互作用を最大とるように選択されている。

20

表2は、300mgKOH/gのTBNを持つ過塩基化スルホン酸カルシウム洗浄剤を用い、変動する分散剤構造および分散剤対洗浄剤比を持つ分散剤-洗浄剤錯体の TE_m 値を比較するものである。

【0028】

【表 2】

実施例	マレイン酸処理法	PIBの分子量	PIBSA官能価	分散剤:洗浄剤錯体の、48%AIにおける、分散剤:洗浄剤ブレンド比に対する TE_m		
				分散剤:洗浄剤=0.57	分散剤:洗浄剤=0.91	分散剤:洗浄剤=1.53
7	クロロ	2225	1.4	ゲル	2.39	2.12
8	クロロ	2225	1.7	ゲル	ゲル	ゲル
9	クロロ	1300	1.7	ゲル	ゲル	ゲル
10	エン	2300	1.4	1.84	1.77	1.74
11	エン	2300	1.9	1.99	1.84	1.77
12	エン	1300	1.9	2.25	1.95	1.81

30

【0029】

分散剤/洗浄剤錯体の粘度は、上記分散剤対洗浄剤比に依存する。適度な官能価レベル(例えば、1.4)において、濃縮された錯体は、殆どの比において、上記何れかのマレイン酸処理法により製造されたPIBSA由来の分散剤を用いて製造されうる。しかし、上に示したように、高い官能価レベルにおいてHR-PIBを用いてエン法により製造したPIBSA由来の分散剤は、従来のPIBを用いて、上記クロロ-支援法により製造されたPIBSAから調製された分散剤よりも、より一層低い程度で、過塩基化洗浄剤と相互作用することが分かった。従って、流動性分散剤-洗浄剤濃縮物は、改善された潤滑油性能に要求される極めて高い官能価レベルを持つ分散剤を用いて製造し得る。

40

上記分散剤/洗浄剤錯体の粘度は、同様に上記の完全に調製された濃縮物または添加剤パッケージの粘度にも影響を与える。表3は、様々な分散剤/洗浄剤錯体が、如何に調合された添加剤パッケージの粘度に影響を与えるかを示している。PCMOクランクケース潤滑油をブレンドするための添加剤パッケージに相当する、上記添加剤パッケージの組成は、表

50

4に示されており、また表3に示された実施例各々に対して、述べられた如く、様々な分散剤および分散剤-洗浄剤比の置換えを除き、実質的に同一である。

【 0 0 3 0 】

【表 3】

実施例	マレイン酸処理法	PIB分子量	PIBSA官能価	分散剤-洗浄剤コロイド含有添加剤パッケージのK _{v100}		
				ADP A AI=28%*	ADP B AI=30.2%*	ADP C AI=32.6%*
				分散剤:洗浄剤 =1.4(w/w)	分散剤:洗浄剤 =1.4(w/w)	分散剤:洗浄剤 =1.9(w/w)
13	クロロ	2225	1.4		78.8	104.7
14	クロロ	2225	1.7	245		403 (30% AI)
15	クロロ	1300	1.7	TVTM**	TVTM**	TVTM*
16	エン	2300	1.4		65.1	88.4
17	エン	2300	1.9		66.9	90.8
18	エン	1300	1.9		99.2	146.2

10

* : 添加剤パッケージにおける分散剤-洗浄剤コロイドのAI;

** : TVTM = 粘稠過ぎて測定不可能。

【 0 0 3 1 】

【表 4】

	ADP A	ADP B	ADP C
分散剤/洗浄剤 (w/w)	1.4	1.4	1.9
分散剤+洗浄剤 AI (%)	28	30.2	32.6
	%組成物	%組成物	%組成物
分散剤	16.5	17.7	21.2
過塩基化スルホン酸カルシウム洗浄剤 (545 TBN, A. I.)	11.5	12.5	11.4
ZDDP	14.2	15.2	13.7
モリブデンジチオカルバメートA0	1.8	1.9	1.8
アミン系 (Aminic) 酸化防止剤	10.7	11.4	10.3
希釈オイル	残余	残余	残余
パッケージ処理率	7.5	7.1	7.8

20

30

【 0 0 3 2 】

表3に示したように、分散剤官能価1.4において、様々な型の分散剤/洗浄剤錯体を含む添加剤パッケージ全ては、同等の粘度特性を有していた。分散剤の官能価を1.7に高めた場合、上記分散剤/洗浄剤錯体を約30%AI含有し、従来のPIBを用いて上記クロロ-支援マレイン酸処理法により誘導された分散剤を含む添加剤パッケージは、100 において300cStという標準的商業上の限界をかなり超える粘度を示した。対照的に、該分散剤/洗浄剤錯体を約30%AI含み、HR PIBを利用し、上記エンマレイン酸処理法により誘導された分散剤を含有する添加剤パッケージは、1.9という官能価を持つ分散剤を用いた場合においてさえ、容認できる粘度を与えた。

40

業界標準シーケンス (Sequence) IIIGテストを用いて測定した場合、同等な全てのスルホネート処方における様々な分散剤のピストンデポジット制御性能を、表5に示した。重みを付したピストンデポジット (Weighted Piston Deposits) は、価値評価 (merit rating) であり、ここでより高い数が、より清浄なピストンを表す。

【 0 0 3 3 】

【表 5】

実施例	マレイン酸処理法	PIB分子量	官能価	WPD***
19	クロロ-支援	2225	1.4	3.4
20	クロロ-支援	2225	1.7	2.9
21	クロロ-支援	1300	1.4	3.2
22	クロロ-支援	1300	1.7	2.9
23	エン	2300	1.4	3.8
24	エン	2300	1.9	4.2
25	エン	1300	1.4	3.6
26	エン	1300	1.9	3.8

10

*** : WPD : 重みを付したピストンデポジット、シーケンスIIIG

【 0 0 3 4 】

表5において示された如く、従来のPIBを用いて上記クロロ-支援マレイン酸処理法により誘導された分散剤については、増大する分散剤の官能価は、上記シーケンスIIIGテストにより測定された場合、ピストンデポジット制御性能における有意な減少を引き起こした。対照的に、HR PIBを用いて上記エンマレイン酸処理法により誘導された分散剤については、増大する分散剤の官能価は、ピストンデポジット制御性能における減少をもたらさず、また実際には特により高い分子量の分散剤について改善をもたらした。

本発明の潤滑油添加剤濃縮物および潤滑油組成物が、混合前後において化学的に変化しても、あるいは変化しなくてもよい、規定された個々の、即ち別々の成分を含むことに注目すべきである。従って、必須並びに随意および慣例の、本発明の組成物の様々な成分は、処方、保存または使用の条件下で反応する可能性があり、また同様に本発明は、あらゆるこのような反応の結果として得ることのできる、または得られる生成物をも対象とし、また包含するものであることが理解されるであろう。

20

本明細書において記載された全ての特許、論文およびその他の資料は、言及により本件明細書に、そのまま全体をここに組入れられる。本発明の操作の原理、好ましい態様および様式は、上記明細書において記載されている。本出願人が提示しているものは、その発明であるが、開示された特定の態様に限定されるものと解釈されるべきではない。というのは、該開示された態様は、限定ではなく寧ろ実例と見做されるからである。本発明の精神を逸脱することなしに、当業者は変更を行うことができる。

30

フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
- | | | | | | |
|---------|-------|-----------|---------|-------|---|
| C 1 0 N | 10/04 | (2006.01) | C 1 0 N | 10:04 | |
| C 1 0 N | 10/12 | (2006.01) | C 1 0 N | 10:12 | |
| C 1 0 N | 20/00 | (2006.01) | C 1 0 N | 20:00 | Z |
| C 1 0 N | 20/02 | (2006.01) | C 1 0 N | 20:02 | |
| C 1 0 N | 20/04 | (2006.01) | C 1 0 N | 20:04 | |
| C 1 0 N | 30/04 | (2006.01) | C 1 0 N | 30:04 | |
| C 1 0 N | 40/25 | (2006.01) | C 1 0 N | 40:25 | |
- (74)代理人 100093300
弁理士 浅井 賢治
- (74)代理人 100119013
弁理士 山崎 一夫
- (74)代理人 100123777
弁理士 市川 さつき
- (74)代理人 100111796
弁理士 服部 博信
- (74)代理人 100154988
弁理士 小林 真知
- (72)発明者 ジェイコブ エマート
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 0 7 0 3 6 リンデン イースト リンデン アヴェニュー
ー 1 9 0 0
- (72)発明者 ソニア オベロイ
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 0 7 0 3 6 リンデン イースト リンデン アヴェニュー
ー 1 9 0 0
- (72)発明者 ガン フ
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 0 7 0 3 6 リンデン イースト リンデン アヴェニュー
ー 1 9 0 0
- (72)発明者 ピーター ジェイ ホビン
イギリス オックスフォードシャー オーエックス13 6ビービー アーピングドン ミルトン
ヒル ピーオーボックス 1
- (72)発明者 ギャレス ビー エル ストレンジ
イギリス オックスフォードシャー オーエックス13 6ビービー アーピングドン ミルトン
ヒル ピーオーボックス 1
- (72)発明者 アレッサンドラ カターニ
イタリア 1 7 0 4 7 リグリア サヴォナ ヴァード リーグレ ストラダ ディ スコッリ
メント 2
- (72)発明者 クレア エル フィッター
イギリス オックスフォードシャー オーエックス13 6ビービー アーピングドン ミルトン
ヒル ピーオーボックス 1
- (72)発明者 ジェームズ アール ミリントン
イギリス オックスフォードシャー オーエックス13 6ビービー アーピングドン ミルトン
ヒル ピーオーボックス 1

審査官 松原 宜史

- (56)参考文献 特表2007-501292(JP,A)
特表2002-511518(JP,A)

特開2008-101217(JP,A)
特開2006-283026(JP,A)
特開2008-189665(JP,A)
特開2008-138173(JP,A)
特開2015-160954(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10M 101/00-201/10
C10N 10/00-80/00