

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5389320号
(P5389320)

(45) 発行日 平成26年1月15日(2014. 1. 15)

(24) 登録日 平成25年10月18日(2013. 10. 18)

(51) Int.Cl.

F I

C 1 O M 159/12 (2006. 01) C 1 O M 159/12
 C 1 O M 163/00 (2006. 01) C 1 O M 163/00
 C 1 O M 177/00 (2006. 01) C 1 O M 177/00
 C 1 O M 133/16 (2006. 01) C 1 O M 133/16
 C 1 O M 139/00 (2006. 01) C 1 O M 139/00

A

請求項の数 44 (全 44 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-234593 (P2006-234593)
 (22) 出願日 平成18年8月30日(2006. 8. 30)
 (65) 公開番号 特開2007-63559 (P2007-63559A)
 (43) 公開日 平成19年3月15日(2007. 3. 15)
 審査請求日 平成21年8月26日(2009. 8. 26)
 (31) 優先権主張番号 11/218182
 (32) 優先日 平成17年8月31日(2005. 8. 31)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 598037547
 シェブロン・オロナイト・カンパニー・エ
 ルエルシー
 アメリカ合衆国、カリフォルニア州 94
 583、サン・ラモン、ボリンジャー・キ
 ャニオン・ロード 6001
 (74) 代理人 110000855
 特許業務法人浅村特許事務所
 (72) 発明者 ケイシー・ディー・ストークス
 アメリカ合衆国、カリフォルニア州 94
 945、ノバート、セブンス・ストリート
 1143

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 潤滑油添加剤組成物およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の成分からなる潤滑油添加剤組成物：

I) 下記からなる方法により製造された油溶性の潤滑油添加剤：

(A) 下記の共重合体のうちの少なくとも一種を：

(i) 下記の成分を含む成分をラジカル共重合させることにより得られた共重合体；

(a) 少なくとも一種のモノエチレン不飽和 $C_3 - C_{28}$ モノカルボン酸もしくはそのエステル、または $C_4 - C_{28}$ ジカルボン酸、その無水物もしくはエステル、

(b) 炭素原子 2 ~ 40 個を含む少なくとも一種の 1 - オレフィン、あるいは炭素原子 4 ~ 360 個を含み、かつビニル、ピニリデン又はアルキルピニリデン基またはそれらの混合物の形で共重合可能な末端基を持つ少なくとも一種のポリオレフィン、および

(c) (a) 及び (b) の単量体と共重合可能で、かつ下記からなる群より選ばれる少なくとも一種のモノオレフィン化合物、

(1) アルキル基がヒドロキシル、アミノ、ジアルキルアミノまたはアルコキシで置換されているかまたは未置換で、かつ炭素原子 1 ~ 40 個を含む、アルキルビニルエーテルおよびアリルアルキルエーテル、

(2) アルキル置換基が炭素原子 1 ~ 40 個を含む、炭素原子数 3 ~ 10 のモノエチレン不飽和モノ又はジカルボン酸のアルキルアミン及び N - アルキルアミド、

(3) 炭素原子数 1 ~ 8 のカルボン酸の N - ビニルカルボキサミド、

(4) N - ビニル置換窒素含有ヘテロ環化合物、および

10

20

(5) 炭素原子 2 ~ 40 個を含む少なくとも一種の 1 - オレフィン、もしくは炭素原子 4 ~ 360 個を含み、かつビニル、ピニリデン又はアルキルピニリデン基またはそれらの混合物の形で共重合可能な末端基を持つ少なくとも一種のポリオレフィン、ただし、用いるオレフィンは (i)(b) で用いるオレフィンと同一ではない、

(ii) 化合物 (i)(a) と化合物 (i)(b) をラジカル開始剤の存在下で反応させることにより得られた共重合体；

(iii) (a) 化合物 (i)(a) を化合物 (i)(b) または (i)(c) と、共重合体 (i) または共重合体 (ii) または両者の存在下で、非ラジカル触媒反応で反応させることにより、あるいは (b) 共重合体 (i) または共重合体 (ii) または両者を、化合物 (i)(a) と化合物 (i)(b) または (i)(c) との非ラジカル触媒反応生成物と接触させることにより、得られた共重合体；

10

(B) エーテルポリアミン、ポリエーテルポリアミン、ポリエーテルアミノアルコール、ポリエーテルアミノチオールおよびポリエーテルポリオールからなる群より選ばれる少なくとも一種のエーテル化合物；および

(C) 少なくとも一種の芳香族アミンと；
反応させる方法、

並びに

II) I の潤滑油添加剤以外の少なくとも一種の無灰分散剤。

【請求項 2】

共重合体 (iii)(b) において、該共重合体 (i) または共重合体 (ii) または両者を成分 (C) の存在下で、化合物 (i)(a) と化合物 (i)(b) または (i)(c) との非ラジカル触媒反応生成物と接触させる請求項 1 に記載の潤滑油添加剤組成物。

20

【請求項 3】

エーテル化合物 (B) がポリエーテルポリアミンである請求項 1 に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項 4】

ポリエーテルポリアミンが、各アルキレン単位が別個に炭素原子 2 ~ 5 個を含むポリオキシアルキレンジアミンである請求項 3 に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項 5】

オキシアルキレン部がオキシエチレンまたはオキシプロピレンまたはそれらの混合物である請求項 4 に記載の潤滑油添加剤組成物。

30

【請求項 6】

ポリエーテルポリアミンがポリオキシエチレンジアミンである請求項 5 に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項 7】

共重合体が共重合体 (i) である請求項 1 に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項 8】

共重合体が共重合体 (ii) である請求項 1 に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項 9】

共重合体 (ii) が、無水マレイン酸とポリイソブチレンとのラジカル触媒反応により得られたポリ P I B S A (ポリ (ポリイソブテニルコハク酸無水物)) である請求項 8 に記載の潤滑油添加剤組成物。

40

【請求項 10】

共重合体が共重合体 (iii) である請求項 1 に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項 11】

芳香族アミンが、N - アリールフェニレンジアミン、アミノカルバゾール、アミノ - インダゾリノン、アミノメルカプトトリアゾール、アミノペリミジンおよびアリールオキシフェニレンアミンからなる群より選ばれる請求項 1 に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項 12】

芳香族アミンが N - アリールフェニレンジアミンである請求項 11 に記載の潤滑油添加

50

剤組成物。

【請求項 1 3】

N - アリールフェニレンジアミンが N - フェニルフェニレンジアミンである請求項 1 2 に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項 1 4】

共重合体 (i) の化合物 (i) (b) が、数平均分子量 (M_n) が 2 3 0 0 のポリイソブテンである請求項 1 に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項 1 5】

(i) (a) がジカルボン酸、その無水物もしくはエステルである請求項 1 に記載の潤滑油添加剤組成物。

10

【請求項 1 6】

(i) (a) が無水マレイン酸もしくはそのエステルである請求項 1 5 に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項 1 7】

(i) (c) のモノオレフィンが 1 - オレフィンである請求項 1 に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項 1 8】

少なくとも一種の無灰分散剤がホウ酸化分散剤である請求項 1 に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項 1 9】

20

少なくとも一種の無灰分散剤がエチレンカーボネート処理分散剤である請求項 1 に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項 2 0】

ホウ酸化分散剤がホウ酸化ビスコハク酸イミドである請求項 1 8 に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項 2 1】

エチレンカーボネート処理分散剤がエチレンカーボネートで処理されたビスコハク酸イミドである請求項 1 9 に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項 2 2】

少なくとも一種の無灰分散剤が、ホウ酸化分散剤とエチレンカーボネート処理分散剤との混合物である請求項 1 に記載の潤滑油添加剤組成物。

30

【請求項 2 3】

ホウ酸化分散剤とエチレンカーボネート処理分散剤との混合物が、ホウ酸化ビスコハク酸イミドとエチレンカーボネート処理ビスコハク酸イミドとの混合物である請求項 2 2 に記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項 2 4】

主要量の潤滑粘度の油、および少量の下記の成分からなる潤滑油添加剤組成物を含む潤滑油組成物：

I) 下記からなる方法により製造された油溶性の潤滑油添加剤：

(A) 下記の共重合体のうちの少なくとも一種を：

40

(i) 下記からなる成分をラジカル共重合させることにより得られた共重合体；

(a) 少なくとも一種のモノエチレン不飽和 $C_3 - C_{28}$ モノカルボン酸又はそのエステル、または $C_4 - C_{28}$ ジカルボン酸、その無水物もしくはエステル、

(b) 炭素原子 2 ~ 4 0 個を含む少なくとも一種の 1 - オレフィン、もしくは炭素原子 4 ~ 3 6 0 個を含み、かつビニル、ビニリデン又はアルキルビニリデン基またはそれらの混合物の形で共重合可能な末端基を持つ少なくとも一種のポリオレフィン、および

(c) (a) 及び (b) の単量体と共重合可能で、かつ下記からなる群より選ばれる少なくとも一種のモノオレフィン化合物、

(1) アルキル基がヒドロキシル、アミノ、ジアルキルアミノまたはアルコキシで置換されているかまたは未置換で、かつ炭素原子 1 ~ 4 0 個を含む、アルキルビニルエ

50

ーテルおよびアリルアルキルエーテル、

(2) アルキル置換基が炭素原子 1 ~ 40 個を含む、炭素原子数 3 ~ 10 のモノエチレン不飽和モノ又はジカルボン酸のアルキルアミン及び N - アルキルアミド、

(3) 炭素原子数 1 ~ 8 のカルボン酸の N - ビニルカルボキサミド、

(4) N - ビニル置換窒素含有ヘテロ環化合物、および

(5) 炭素原子 2 ~ 40 個を含む少なくとも一種の 1 - オレフィン、もしくは炭素原子 4 ~ 360 個を含み、かつビニル、ビニリデン又はアルキルビニリデン基またはそれらの混合物の形で共重合可能な末端基を持つ少なくとも一種のポリオレフィン、ただし、用いるオレフィンは (i)(b) で用いるオレフィンと同一ではない、

(ii) 化合物 (i)(a) と化合物 (i)(b) をラジカル開始剤の存在下で反応させることにより得られた共重合体；

(iii) (a) 化合物 (i)(a) を化合物 (i)(b) または (i)(c) と、共重合体 (i) または共重合体 (ii) または両者の存在下で、非ラジカル触媒反応で反応させることにより、あるいは (b) 共重合体 (i) または共重合体 (ii) または両者を、化合物 (i)(a) と化合物 (i)(b) または (i)(c) との非ラジカル触媒反応生成物と接触させることにより、得られた共重合体；

(B) エーテルポリアミン、ポリエーテルポリアミン、ポリエーテルアミノアルコール、ポリエーテルアミノチオールおよびポリエーテルポリオールからなる群より選ばれる少なくとも一種のエーテル化合物；および

(C) 少なくとも一種の芳香族アミンと；

反応させる方法、

並びに

II) I の潤滑油添加剤以外の少なくとも一種の無灰分散剤。

【請求項 25】

少なくとも一種の無灰分散剤がホウ酸化分散剤である請求項 24 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 26】

少なくとも一種の無灰分散剤がエチレンカーボネート処理分散剤である請求項 24 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 27】

ホウ酸化分散剤がホウ酸化ビスコハク酸イミドである請求項 25 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 28】

エチレンカーボネート処理分散剤がエチレンカーボネート処理ビスコハク酸イミドである請求項 26 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 29】

少なくとも一種の無灰分散剤が、ホウ酸化分散剤とエチレンカーボネート処理分散剤との混合物である請求項 24 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 30】

ホウ酸化分散剤とエチレンカーボネート処理分散剤との混合物が、ホウ酸化ビスコハク酸イミドとエチレンカーボネート処理ビスコハク酸イミドとの混合物である請求項 29 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 31】

0.1 質量%乃至 5.0 質量%のホウ酸化ビスコハク酸イミドと、0.1 質量%乃至 5.0 質量%のエチレンカーボネート処理ビスコハク酸イミドとを含む請求項 30 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 32】

1.0 質量%乃至 5.0 質量%のホウ酸化ビスコハク酸イミドと、1.0 質量%乃至 4.0 質量%のエチレンカーボネート処理ビスコハク酸イミドとを含む請求項 31 に記載の潤滑油組成物。

10

20

30

40

50

【請求項 3 3】

1. 0 質量%乃至 4. 0 質量%のホウ酸化ビスコハク酸イミドと、2. 0 質量%乃至 3. 0 質量%のエチレンカーボネート処理ビスコハク酸イミドとを含む請求項 3 2 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 3 4】

さらに、少なくとも一種の過塩基性清浄剤を含む請求項 2 4 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 3 5】

さらに、少なくとも一種の耐摩耗性添加剤を含む請求項 2 4 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 3 6】

さらに、少なくとも一種の酸化防止添加剤を含む請求項 2 4 に記載の潤滑油組成物。

10

【請求項 3 7】

下記からなる潤滑油添加剤組成物の製造方法：

I) 下記からなる方法により製造された油溶性の潤滑油添加剤と：

(A) 下記の共重合体のうちの少なくとも一種を：

(i) 下記からなる成分をラジカル共重合させることにより得られた共重合体；

(a) 少なくとも一種のモノエチレン不飽和 $C_3 - C_{28}$ モノカルボン酸又はそのエステル、または $C_4 - C_{28}$ ジカルボン酸、その無水物もしくはエステル、

(b) 炭素原子 2 ~ 40 個を含む少なくとも一種の 1 - オレフィン、もしくは炭素原子 4 ~ 360 個を含み、かつビニル、ビニリデン又はアルキルビニリデン基またはそれらの混合物の形で共重合可能な末端基を持つ少なくとも一種のポリオレフィン、および

20

(c) (a) 及び (b) の単量体と共重合可能で、かつ下記からなる群より選ばれる少なくとも一種のモノオレフィン化合物、

(1) アルキル基がヒドロキシル、アミノ、ジアルキルアミノまたはアルコキシで置換されているかまたは未置換で、かつ炭素原子 1 ~ 40 個を含む、アルキルビニルエーテルおよびアリルアルキルエーテル、

(2) アルキル置換基が炭素原子 1 ~ 40 個を含む、炭素原子数 3 ~ 10 のモノエチレン不飽和モノ又はジカルボン酸のアルキルアミン及び N - アルキルアミド、

(3) 炭素原子数 1 ~ 8 のカルボン酸の N - ビニルカルボキサミド、

(4) N - ビニル置換窒素含有ヘテロ環化合物、および

(5) 炭素原子 2 ~ 40 個を含む少なくとも一種の 1 - オレフィン、もしくは炭素原子 4 ~ 360 個を含み、かつビニル、ビニリデン又はアルキルビニリデン基またはそれらの混合物の形で共重合可能な末端基を持つ少なくとも一種のポリオレフィン、ただし、用いるオレフィンは (i) (b) で用いるオレフィンと同一ではない、

30

(ii) 化合物 (i) (a) と化合物 (i) (b) をラジカル開始剤の存在下で反応させることにより得られた共重合体；

(iii) (a) 化合物 (i) (a) を化合物 (i) (b) または (i) (c) と、共重合体 (i) または共重合体 (ii) または両者の存在下で、非ラジカル触媒反応で反応させることにより、あるいは (b) 共重合体 (i) または共重合体 (ii) または両者を、化合物 (i) (a) と化合物 (i) (b) または (i) (c) との非ラジカル触媒反応生成物と接触させることにより、得られた共重合体；

40

(B) エーテルポリアミン、ポリエーテルポリアミン、ポリエーテルアミノアルコール、ポリエーテルアミノチオールおよびポリエーテルポリオールからなる群より選ばれる少なくとも一種のエーテル化合物；および

(C) 少なくとも一種の芳香族アミンと；
反応させる方法、

II) I の潤滑油添加剤以外の少なくとも一種の無灰分散剤とを、
混合する。

【請求項 3 8】

少なくとも一種の無灰分散剤がホウ酸化分散剤である請求項 3 7 に記載の潤滑油添加剤組成物の製造方法。

50

【請求項 39】

少なくとも一種の無灰分散剤がエチレンカーボネート処理分散剤である請求項 37 に記載の潤滑油添加剤組成物の製造方法。

【請求項 40】

ホウ酸化分散剤がホウ酸化ビスコハク酸イミドである請求項 38 に記載の潤滑油添加剤組成物の製造方法。

【請求項 41】

エチレンカーボネート処理分散剤がエチレンカーボネート処理ビスコハク酸イミドである請求項 39 に記載の潤滑油添加剤組成物の製造方法。

【請求項 42】

少なくとも一種の無灰分散剤が、ホウ酸化分散剤とエチレンカーボネート処理分散剤との混合物である請求項 37 に記載の潤滑油添加剤組成物の製造方法。

【請求項 43】

請求項 1 に記載の潤滑油添加剤組成物を、主要量の潤滑粘度の油と混合することからなる潤滑油組成物の製造方法。

【請求項 44】

内燃機関内のスス分散性を改善する方法であって、主要量の潤滑粘度の油および有効量の請求項 1 に記載の潤滑油添加剤組成物を含む潤滑油組成物を用いて、内燃機関を動作させることからなる方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、潤滑油添加剤組成物、潤滑油組成物、およびそれらの製造方法に関するものである。特に、本発明は、エンジン油として適していてエンジン内でスス（スート）を分散させるのに非常に有効なそのような潤滑油添加剤組成物および潤滑油組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

潤滑油組成物の配合において、窒素を含有する分散剤および／または清浄剤を用いることが知られている。公知の多数の清浄分散剤化合物は、アルケニルコハク酸もしくはその無水物とアミンもしくはポリアミンとを反応させて、選択した反応条件によって決まるアルケニルコハク酸イミドまたはアルケニルスクシンアミド酸を生成させることに基づいている。潤滑剤製造業者が直面する一つの問題は、内燃機関における粒子状物質の分散性にある。十分な粒子状物質分散性を十分に持たなければ、フィルタ詰りやスラッジの堆積、油増粘が生じる可能性がある。往々にして配合者は、分散性を改善してスラッジや堆積物の形成を低減するために多種類の分散剤を使用しなければならない。

【0003】

特許文献 1 には、基油、並びに組成物の全質量に基づき（A）一置換アミド型ビスコハク酸イミドを 0.5 乃至 20 質量%の量で、（B）ジチオリン酸亜鉛をリン 0.05 乃至 0.3 質量%の量で、および（C）金属系清浄剤を硫酸灰分約 0.5 乃至 4.0 質量%の量で含む潤滑剤組成物が開示されている。潤滑剤組成物は更に、（D）分散型粘度指数向上剤を組成物の全質量に基づき 0.1 乃至 20 質量%の量で含んでいることが好ましい。

【0004】

特許文献 2 には、主要量の潤滑粘度の油、および少量の酸化防止 - 分散剤と分散剤の相乗作用的組合せであって、（i）ポリイソブチレンコハク酸イミド（PIBSAD）と（ii）エチレン - プロピレンコハク酸イミド（LEPSAD）とからなる組合せを含有する潤滑油組成物が開示されている。

【0005】

特許文献 3 には、 $C_3 - C_{10}$ アルファ - モノオレフィンと任意に、ホルムアルデヒド化合物およびアミノ - 芳香族ポリアミン化合物を反応させた非共役ジエン又はトリエンとの

10

20

30

40

50

酸化エチレン共重合体又は三元共重合体を含む添加剤組成物が開示されている。

【0006】

特許文献4には、少なくとも一種のモノエチレン不飽和 $C_4 - C_6$ ジカルボン酸もしくはその無水物と、オリゴマーと一種のモノエチレン不飽和化合物とのラジカル共重合により得られた共重合体が開示されている。

【0007】

特許文献5には、潤滑油、および少なくとも一種のモノエチレン不飽和 $C_4 - C_6$ ジカルボン酸もしくはその無水物と、オリゴマーと一種のモノエチレン不飽和化合物とのラジカル共重合により得られた共重合体を、更にアミンと反応させて得た共重合体を含む潤滑油組成物が開示されている。

10

【0008】

特許文献6には、分散剤の三元共重合体、およびその三元共重合体から誘導されたポリコハク酸イミド組成物が開示されている。三元共重合体は、不飽和酸性試薬と1-オレフィンと1,1-二置換オレフィンとをラジカル開始剤の存在下でラジカル共重合させることにより得られる。

【0009】

特許文献7には、(i)ラジカル開始剤で共重合させたオレフィンと不飽和カルボン酸アシル化剤単量体、および(ii)ポリオレフィンとアシル化剤を、出発ポリオレフィンの少なくとも75モル%が炭化水素置換コハク酸アシル化剤に変換されるような条件下で反応させて製造された非環式炭化水素置換コハク酸アシル化剤と、ポリアミンとから製造されたコハク酸イミドとの反応生成物である潤滑油添加剤組成物が開示されている。

20

【0010】

特許文献8には、ポリアルケンと不飽和酸性試薬を共重合させた後、未反応ポリアルケンを不飽和酸性試薬と高温、強酸の存在下で反応させることが開示されている。

【0011】

特許文献9及び特許文献10には、官能基が共重合体にグラフトしている誘導体化されたエチレン-アルファオレフィン共重合体の混合物が開示されている。官能化された共重合体を、アミン、ポリオール、アミノアルコール等を含むアルコールのうちの少なくとも一種と混合して、多機能の粘度指数向上剤成分が生成する。

【0012】

30

特許文献11には、不飽和酸性反応体と、全高分子量オレフィンのうちの少なくとも20%がアルキルビニリデン異性体を含んでいる高分子量オレフィンとの新規な共重合体が開示されている。その共重合体は、分散剤として潤滑油や燃料に有用であり、またポリコハク酸イミドおよび潤滑油や燃料に有用な別の後処理添加剤を製造するのに使用することもできる。

【0013】

【特許文献1】米国特許出願公開第US2002/0119896A1号明細書、ヤギシタ、外

【特許文献2】米国特許第6117825号明細書、リュウ、外

【特許文献3】米国特許第5138688号明細書、ネイルスニク

40

【特許文献4】米国特許第6512055号明細書、ギンター、外

【特許文献5】米国特許第6284716号明細書、ギンター、外

【特許文献6】米国特許第5792729号明細書、ハリソン、外

【特許文献7】米国特許第5670462号明細書、バー、外

【特許文献8】米国特許第6451920号明細書、ハリソン、外

【特許文献9】米国特許第5427702号明細書、チャン、外

【特許文献10】米国特許第5744429号明細書、チャン、外

【特許文献11】米国特許第5112507号明細書、ハリソン、外

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 1 4 】

本発明は、エンジン油として適していてエンジン内でススを分散させるのに非常に有効な潤滑油組成物と、該潤滑油組成物の製造に有用な潤滑油添加剤組成物に関する。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 5 】

最も広範な態様では、本発明は、下記の成分からなる潤滑油添加剤組成物に関する：

I) 下記からなる方法により製造された油溶性の潤滑油添加剤：

(A) 下記の共重合体のうちの少なくとも一種を：

(i) 下記からなる成分をラジカル共重合させることにより得られた共重合体：

(a) 少なくとも一種のモノエチレン不飽和 $C_3 - C_{28}$ モノカルボン酸又はそのエステル、または $C_4 - C_{28}$ ジカルボン酸、その無水物又はエステル、

(b) 炭素原子約 2 ~ 40 個を含む少なくとも一種の 1 - オレフィン、もしくは炭素原子約 4 ~ 360 個を含み、かつビニル、ビニリデン又はアルキルビニリデン基またはそれらの混合物の形で共重合可能な末端基を持つ少なくとも一種のポリオレフィン、および

(c) (a) 及び (b) の単量体と共重合可能で、かつ下記からなる群より選ばれる少なくとも一種のモノオレフィン化合物：

(1) アルキル基がヒドロキシル、アミノ、ジアルキルアミノまたはアルコキシで置換されているかまたは未置換で、かつ炭素原子 1 ~ 40 個を含む、アルキルビニルエーテルおよびアリルアルキルエーテル、

(2) アルキル置換基が炭素原子 1 ~ 40 個を含む、炭素原子数 3 ~ 10 のモノエチレン不飽和モノ又はジカルボン酸のアルキルアミン及び N - アルキルアミド、

(3) 炭素原子数 1 ~ 8 のカルボン酸の N - ビニルカルボキサミド、

(4) N - ビニル置換窒素含有ヘテロ環化合物、および

(5) 炭素原子約 2 ~ 40 個を含む少なくとも一種の 1 - オレフィン、もしくは炭素原子約 4 ~ 約 360 個を含み、かつビニル、ビニリデン又はアルキルビニリデン基またはそれらの混合物の形で共重合可能な末端基を持つ少なくとも一種のポリオレフィン、ただし、用いるオレフィンは (i) (b) で用いるオレフィンと同一ではない、

(ii) 化合物 (i) (a) と化合物 (i) (b) をラジカル開始剤の存在下で反応させることにより得られた共重合体；

(B) エーテルポリアミン、ポリエーテルポリアミン、ポリエーテルアミノアルコール、ポリエーテルアミノチオールおよびポリエーテルポリオールからなる群より選ばれる少なくとも一種のエーテル化合物；および

(C) 少なくとも一種の芳香族アミンと；
反応させる方法、

並びに

II) I の潤滑油添加剤以外の少なくとも一種の無灰分散剤。

【 0 0 1 6 】

別の態様では、本発明は、主要量の潤滑粘度の油、および少量の下記の成分からなる潤滑油添加剤組成物を含む潤滑油組成物に関する：

I) 下記からなる方法により製造された油溶性の潤滑油添加剤：

(A) 下記の共重合体のうちの少なくとも一種を：

(i) 下記からなる成分をラジカル共重合させることにより得られた共重合体：

(a) 少なくとも一種のモノエチレン不飽和 $C_3 - C_{28}$ モノカルボン酸又はそのエステル、または $C_4 - C_{28}$ ジカルボン酸、その無水物又はエステル、

(b) 炭素原子約 2 ~ 40 個を含む少なくとも一種の 1 - オレフィン、もしくは炭素原子約 4 ~ 360 個を含み、かつビニル、ビニリデン又はアルキルビニリデン基またはそれらの混合物の形で共重合可能な末端基を持つ少なくとも一種のポリオレフィン、および

(c) (a) 及び (b) の単量体と共重合可能で、かつ下記からなる群より選ばれる少

10

20

30

40

50

なくとも一種のモノオレフィン化合物：

(1) アルキル基がヒドロキシル、アミノ、ジアルキルアミノまたはアルコキシで置換されているかまたは未置換で、かつ炭素原子 1 ~ 40 個を含む、アルキルビニルエーテルおよびアリルアルキルエーテル、

(2) アルキル置換基が炭素原子 1 ~ 40 個を含む、炭素原子数 3 ~ 10 のモノエチレン不飽和モノ又はジカルボン酸のアルキルアミン及び N - アルキルアミド、

(3) 炭素原子数 1 ~ 8 のカルボン酸の N - ビニルカルボキサミド、

(4) N - ビニル置換窒素含有ヘテロ環化合物、および

(5) 炭素原子約 2 ~ 40 個を含む少なくとも一種の 1 - オレフィン、もしくは炭素原子約 4 ~ 約 360 個を含み、かつビニル、ビニリデン又はアルキルビニリデン基またはそれらの混合物の形で共重合可能な末端基を持つ少なくとも一種のポリオレフィン、ただし、用いるオレフィンが(i)(b)で用いるオレフィンと同一ではない、

(ii) 化合物(i)(a)と化合物(i)(b)をラジカル開始剤の存在下で反応させることにより得られた共重合体；

(B) エーテルポリアミン、ポリエーテルポリアミン、ポリエーテルアミノアルコール、ポリエーテルアミノチオールおよびポリエーテルポリオールからなる群より選ばれる少なくとも一種のエーテル化合物；および

(C) 少なくとも一種の芳香族アミンと；
反応させる方法、

並びに

II) I の潤滑油添加剤以外の少なくとも一種の無灰分散剤。

【0017】

別の態様では、本発明は、下記からなる潤滑油添加剤組成物の製造方法に関する：

I) 下記からなる方法により製造された油溶性の潤滑油添加剤と：

(A) 下記の共重合体のうちの少なくとも一種を：

(i) 下記からなる成分をラジカル共重合させることにより得られた共重合体：

(a) 少なくとも一種のモノエチレン不飽和 $C_3 - C_{28}$ モノカルボン酸又はそのエステル、または $C_4 - C_{28}$ ジカルボン酸、その無水物又はエステル、

(b) 炭素原子約 2 ~ 40 個を含む少なくとも一種の 1 - オレフィン、もしくは炭素原子約 4 ~ 360 個を含み、かつビニル、ビニリデン又はアルキルビニリデン基またはそれらの混合物の形で共重合可能な末端基を持つ少なくとも一種のポリオレフィン、および

(c) (a) 及び (b) の単量体と共重合可能で、かつ下記からなる群より選ばれる少なくとも一種のモノオレフィン化合物：

(1) アルキル基がヒドロキシル、アミノ、ジアルキルアミノまたはアルコキシで置換されているかまたは未置換で、かつ炭素原子 1 ~ 40 個を含む、アルキルビニルエーテルおよびアリルアルキルエーテル、

(2) アルキル置換基が炭素原子 1 ~ 40 個を含む、炭素原子数 3 ~ 10 のモノエチレン不飽和モノ又はジカルボン酸のアルキルアミン及び N - アルキルアミド、

(3) 炭素原子数 1 ~ 8 のカルボン酸の N - ビニルカルボキサミド、

(4) N - ビニル置換窒素含有ヘテロ環化合物、および

(5) 炭素原子約 2 ~ 40 個を含む少なくとも一種の 1 - オレフィン、もしくは炭素原子約 4 ~ 約 360 個を含み、かつビニル、ビニリデン又はアルキルビニリデン基またはそれらの混合物の形で共重合可能な末端基を持つ少なくとも一種のポリオレフィン、ただし、用いるオレフィンが(i)(b)で用いるオレフィンと同一ではない、

(ii) 化合物(i)(a)と化合物(i)(b)をラジカル開始剤の存在下で反応させることにより得られた共重合体；

(B) エーテルポリアミン、ポリエーテルポリアミン、ポリエーテルアミノアルコール、ポリエーテルアミノチオールおよびポリエーテルポリオールからなる群より選ばれる少なくとも一種のエーテル化合物；および

10

20

30

40

50

(C) 少なくとも一種の芳香族アミンと；
反応させる方法、

II) Iの潤滑油添加剤以外の少なくとも一種の無灰分散剤と、
混合する。

【0018】

別の態様では、本発明は、内燃機関内のスス分散性を改善する方法であって、主要量の潤滑粘度の油および有効量の下記からなる潤滑油添加剤組成物を含む潤滑油組成物を用いて、内燃機関を作動させることからなる方法に関する：

I) 下記からなる方法により製造された油溶性の潤滑油添加剤：

(A) 下記の共重合体のうちの少なくとも一種を：

(i) 下記からなる成分をラジカル共重合させることにより得られた共重合体：

(a) 少なくとも一種のモノエチレン不飽和 $C_3 - C_{28}$ モノカルボン酸又はそのエステル、または $C_4 - C_{28}$ ジカルボン酸、その無水物又はエステル、

(b) 炭素原子約2～40個を含む少なくとも一種の1-オレフィン、もしくは炭素原子約4～360個を含み、かつビニル、ビニリデン又はアルキルビニリデン基またはそれらの混合物の形で共重合可能な末端基を持つ少なくとも一種のポリオレフィン、および

(c) (a)及び(b)の単量体と共重合可能で、かつ下記からなる群より選ばれる少なくとも一種のモノオレフィン化合物：

(1) アルキル基がヒドロキシル、アミノ、ジアルキルアミノまたはアルコキシで置換されているかまたは未置換で、かつ炭素原子1～40個を含む、アルキルビニルエーテルおよびアリルアルキルエーテル、

(2) アルキル置換基が炭素原子1～40個を含む、炭素原子数3～10のモノエチレン不飽和モノ又はジカルボン酸のアルキルアミン及びN-アルキルアミド、

(3) 炭素原子数1～8のカルボン酸のN-ビニルカルボキサミド、

(4) N-ビニル置換窒素含有ヘテロ環化合物、および

(5) 炭素原子約2～40個を含む少なくとも一種の1-オレフィン、もしくは炭素原子約4～約360個を含み、かつビニル、ビニリデン又はアルキルビニリデン基またはそれらの混合物の形で共重合可能な末端基を持つ少なくとも一種のポリオレフィン、ただし、用いるオレフィンは(i)(b)で用いるオレフィンと同一ではない、

(ii) 化合物(i)(a)と化合物(i)(b)をラジカル開始剤の存在下で反応させることにより得られた共重合体；

(B) エーテルポリアミン、ポリエーテルポリアミン、ポリエーテルアミノアルコール、ポリエーテルアミノチオールおよびポリエーテルポリオールからなる群より選ばれる少なくとも一種のエーテル化合物；および

(C) 少なくとも一種の芳香族アミンと；
反応させる方法、

並びに

II) Iの潤滑油添加剤以外の少なくとも一種の無灰分散剤。

【発明の効果】

【0019】

本発明により、内燃機関において分散剤として有用な多機能の潤滑油添加剤組成物および潤滑油組成物が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

本発明には種々の変更や別の形態が可能であるが、以下に本発明の特定の態様について詳細に説明する。しかしながら、以下の特定の態様の説明は、本発明を開示する特定の形態に限定しようとするものではなく、むしろ反対に、本発明は、添付した特許請求の範囲で規定した本発明の真意および範囲内に含まれる変更、同等及び別の形態全てを包含するものである。

【 0 0 2 1 】

[定義]

説明と一緒に使用する以下の用語を、次のように定義する：

【 0 0 2 2 】

「 P I B 」は、ポリイソブテンの略語である。

【 0 0 2 3 】

「 P I B S A 」は、ポリイソブテニルコハク酸無水物の略語である。

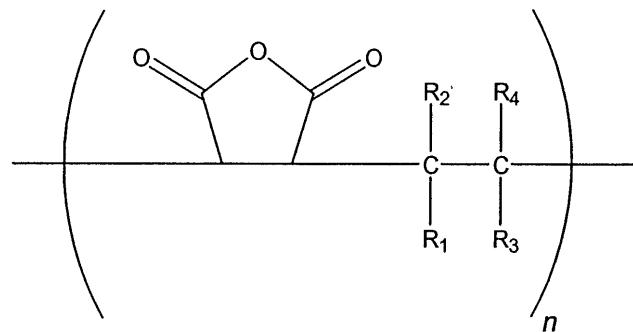
【 0 0 2 4 】

「ポリ P I B S A」は、本発明の範囲内で用いられる共重合体の部類を意味し、ポリイソブテンとモノエチレン不飽和 $C_3 - C_{28}$ モノカルボン酸又はそのエステルまたは $C_4 - C_{28}$ ジカルボン酸、その無水物又はエステルとの共重合体であって、カルボキシル基、好ましくはコハク酸基とポリイソブチル基とを持つ共重合体である。好ましいポリ P I B S A は、ポリイソブテンと無水マレイン酸の共重合体であって下記一般式を有する：

10

【 0 0 2 5 】

【 化 1 】



20

【 0 0 2 6 】

式中、 n は 1 またはそれ以上であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、水素、メチル、および炭素原子数が少なくとも約 30（好ましくは、炭素原子数が少なくとも約 50）のポリイソブチルから選ばれる、ただし、 R_1 と R_2 両方ともが水素で、 R_3 と R_4 のうち的一方がメチルで他方がポリイソブチルであるか、あるいは R_3 と R_4 が水素で、 R_1 と R_2 のうち的一方がメチルで他方がポリイソブチルである。ポリ P I B S A 共重合体は、交互共重合体でも、ブロック共重合体でも、ランダム共重合体でもよい。

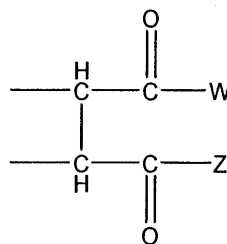
30

【 0 0 2 7 】

「コハク酸基」は、下記式を有する基を意味する：

【 0 0 2 8 】

【 化 2 】



40

【 0 0 2 9 】

式中、 W および Z は独立に、 $-OH$ 、 $-Cl$ 、 $-O-$ 低級アルキルからなる群より選ばれるか、あるいは一緒には $-O-$ であって無水コハク酸基を形成する。「 $-O-$ 低級アル

50

キル」は、炭素原子数 1 ～ 6 のアルコキシを含むことを意味する。

【 0 0 3 0 】

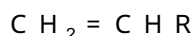
「重合度」は、重合体鎖における反復構造単位の平均数を意味する。

【 0 0 3 1 】

「三元共重合体」は、少なくとも三種の単量体のラジカル共重合から誘導された重合体を意味する。

【 0 0 3 2 】

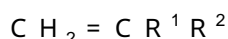
「1 - オレフィン」は、1 位に二重結合を持つ一不飽和オレフィンを意味する。アルファ - オレフィンとも呼ばれ、次のような構造を有する：



ただし、R はオレフィン分子の残基である。

【 0 0 3 3 】

「1, 1 - 二置換オレフィン」は、二置換オレフィンを意味し、ビニリデンオレフィンとも呼ばれ、次のような構造を有する：



ただし、R¹およびR²は同じでも異なってもよく、オレフィン分子の残部を構成する。好ましくは、R¹とR²のどちらかがメチル基で他方はメチル基ではない。

【 0 0 3 4 】

「コハク酸イミド」には、多数のアミド、イミド等、および無水コハク酸とアミンの反応により生成するものも含まれると当該分野では解釈されている。しかし、主な生成物はコハク酸イミドであり、この用語は一般に、アルケニル又はアルキル置換コハク酸又は無水物とアミンとの反応の生成物を意味すると理解されている。アルケニル又はアルキルコハク酸イミドは多数の参考文献に開示され、当該分野でもよく知られている。コハク酸イミドのある基本的な種類、および「コハク酸イミド」なる技術用語に含まれる関連物質については、米国特許第 2 9 9 2 7 0 8 号、第 3 0 1 8 2 9 1 号、第 3 0 2 4 2 3 7 号、第 3 1 0 0 6 7 3 号、第 3 2 1 9 6 6 6 号、第 3 1 7 2 8 9 2 号及び第 3 2 7 2 7 4 6 号の明細書に教示されていて、その開示内容も参照内容として本明細書の記載とする。

【 0 0 3 5 】

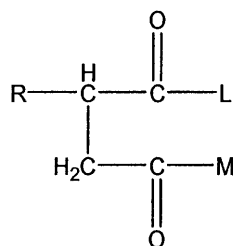
「ポリコハク酸イミド」は、コハク酸基含有共重合体とアミンとの反応生成物を意味する。

【 0 0 3 6 】

「アルケニル又はアルキルコハク酸誘導体」は、下記式を有する構造を意味する：

【 0 0 3 7 】

【化 3】



【 0 0 3 8 】

式中、L および M は独立に、- OH、- Cl、- O - 低級アルキルからなる群より選ば

10

20

30

40

50

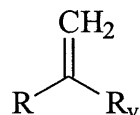
れるか、あるいは一緒には - O - であってアルケニル又はアルキルコハク酸無水物基を形成する。

【 0 0 3 9 】

「アルキルビニリデン」または「アルキルビニリデン異性体」は、次のようなビニリデン構造を有する高分子量オレフィンおよびポリアルキレン成分を意味する：

【 0 0 4 0 】

【 化 4 】



10

【 0 0 4 1 】

ただし、R は、得られる分子を潤滑油と燃料とに可溶性とするのに十分な鎖長を持つアルキルまたは置換アルキルであり、従って R は、一般に炭素原子数が少なくとも約 30、好ましくは炭素原子数が少なくとも約 50 であり、そして R_v は、炭素原子数約 1 ~ 約 6 の低級アルキルである。

【 0 0 4 2 】

「潤滑油に可溶性」とは、物質が潤滑油または燃料のような脂肪族及び芳香族炭化水素に、基本的にあらゆる比率で溶解できることを意味する。

【 0 0 4 3 】

「高分子量オレフィン」は、その反応生成物を潤滑油可溶性とするのに十分な分子量と鎖長を持つオレフィン（残留不飽和を持つ重合オレフィンを含む）を意味する。一般には、炭素数約 30 かそれ以上のオレフィンで充分である。

【 0 0 4 4 】

「高分子量ポリアルキル」は、製造された十分な分子量の生成物が潤滑油に可溶性であるぐらい十分な分子量を持つポリアルキル基を意味する。これら高分子量ポリアルキル基は、一般に炭素原子数が少なくとも約 30 であり、好ましくは炭素原子数が少なくとも約 50 である。これら高分子量ポリアルキル基は、高分子量ポリオレフィンから誘導することができる。

【 0 0 4 5 】

「アミノ」は、- N R₁ R₂（ただし、R₁およびR₂は独立に水素または炭化水素基である）を意味する。

【 0 0 4 6 】

「アルキル」は、直鎖及び分枝鎖両方のアルキル基を意味する。

【 0 0 4 7 】

「低級アルキル」は、炭素原子数 1 ~ 約 6 のアルキル基を意味し、第一級、第二級及び第三級アルキル基が含まれる。代表的な低級アルキル基としては例えば、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、s - ブチル、t - ブチル、n - ペンチル、および n - ヘキシル等が挙げられる。

【 0 0 4 8 】

「ポリアルキル」は、モノ - オレフィン、特に 1 - モノ - オレフィン、例えばエチレン、プロピレンおよびブチレン等の重合体または共重合体であるポリオレフィンから一般に誘導されたアルキル基を意味する。好ましくは、用いられるモノ - オレフィンは炭素原子数 2 ~ 約 24 であり、より好ましくは炭素原子数約 3 ~ 12 である。より好ましいモノ - オレフィンとしては、プロピレン、ブチレン、特にイソブチレン、1 - オクテン、および 1 - デセンが挙げられる。そのようなモノ - オレフィンから製造された好ましいポリオレフィンとしては、ポリプロピレン、ポリブテン、特にポリイソブテンが挙げられる。

50

【 0 0 4 9 】

[潤滑油添加剤組成物]

本発明の一態様は、下記の成分からなる潤滑油添加剤組成物である：

(I) 下記からなる方法により製造された油溶性の潤滑油添加剤：

(A) 下記の共重合体のうちの少なくとも一種を：

(i) 下記からなる成分をラジカル共重合させることにより得られた共重合体：

(a) 少なくとも一種のモノエチレン不飽和 $C_3 - C_{28}$ モノカルボン酸もしくはそのエステル、または $C_4 - C_{28}$ ジカルボン酸、その無水物もしくはエステル、

(b) 炭素原子約 2 ~ 40 個を含む少なくとも一種の 1 - オレフィン、もしくは炭素原子約 4 ~ 360 個を含み、かつビニル、ビニリデン又はアルキルビニリデン基またはそれらの混合物の形で共重合可能な末端基を持つ少なくとも一種のポリオレフィン、および

(c) (a) 及び (b) の単量体と共重合可能で、かつ下記からなる群より選ばれる少なくとも一種のモノオレフィン化合物：

(1) アルキル基がヒドロキシル、アミノ、ジアルキルアミノまたはアルコキシで置換されているかまたは未置換で、かつ炭素原子 1 ~ 40 個を含む、アルキルビニルエーテルおよびアリルアルキルエーテル、

(2) アルキル置換基が炭素原子 1 ~ 40 個を含む、炭素原子数 3 ~ 10 のモノエチレン不飽和モノ又はジカルボン酸のアルキルアミン及び N - アルキルアミド、

(3) 炭素原子数 1 ~ 8 のカルボン酸の N - ビニルカルボキサミド、

(4) N - ビニル置換窒素含有ヘテロ環化合物、および

(5) 炭素原子約 2 ~ 40 個を含む少なくとも一種の 1 - オレフィン、もしくは炭素原子約 4 ~ 約 360 個を含み、かつビニル、ビニリデン又はアルキルビニリデン基またはそれらの混合物の形で共重合可能な末端基を持つ少なくとも一種のポリオレフィン [ただし、用いるオレフィンは (i) (b) で用いるオレフィンと同一ではないとの条件が付く]、

(ii) 化合物 (i) (a) と化合物 (i) (b) をラジカル開始剤の存在下で反応させることにより得られた共重合体；

(iii) (a) 化合物 (i) (a) を化合物 (i) (b) または (i) (c) と、共重合体 (i) または共重合体 (ii) または両者の存在下で、非ラジカル触媒反応で反応させることにより、あるいは (b) 共重合体 (i) または共重合体 (ii) または両者を、化合物 (i) (a) と化合物 (i) (b) または (i) (c) との非ラジカル触媒反応生成物と接触させることにより、得られた共重合体；

(B) エーテルポリアミン、ポリエーテルポリアミン、ポリエーテルアミノアルコール、ポリエーテルアミノチオールおよびポリエーテルポリオールからなる群より選ばれる少なくとも一種のエーテル化合物；および

(C) 少なくとも一種の芳香族アミンと；
反応させる方法、

並びに

(II) I の潤滑油添加剤以外の少なくとも一種の無灰分散剤。

【 0 0 5 0 】

I) 油溶性の潤滑油添加剤

本発明にて用いられる油溶性潤滑油添加剤組成物の成分 I は、共重合体 (i)、(ii) 及び (iii) のうちの少なくとも一種を、少なくとも一種のエーテル化合物および少なくとも一種の芳香族アミンと反応させることにより製造される。

【 0 0 5 1 】

(共重合体 (i))

(a) モノエチレン不飽和モノカルボン酸もしくはそのエステル、またはジカルボン酸、その無水物又はエステル

本発明では、共重合体 (i) の共重合体を製造するために、少なくとも一種のモノエチレ

10

20

30

40

50

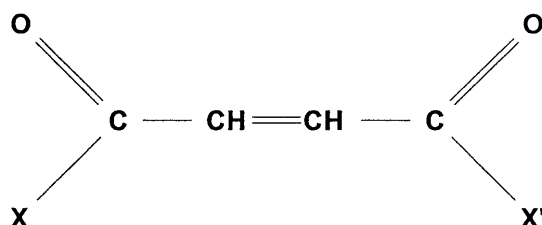
ン不飽和 $C_3 - C_{28}$ モノカルボン酸もしくはそのエステル、または $C_4 - C_{28}$ ジカルボン酸、その無水物又はエステルが使用される。少なくとも一種のモノエチレン不飽和 $C_3 - C_{28}$ モノカルボン酸もしくはそのエステル、または $C_4 - C_{28}$ ジカルボン酸、その無水物もしくはエステルは、ジカルボン酸、その無水物又はエステルであることが好ましい。

【0052】

好ましいジカルボン酸、その無水物もしくはエステル的一般式は、次の通りである：

【0053】

【化5】



【0054】

式中、XとX'のうちの少なくとも一方が、反応してアルコールをエステル化したり、アンモニアまたはアミンとアミドまたはアミン塩を形成したり、反応性金属または塩基的に反応する金属化合物と金属塩を形成したり、あるいはアシル化剤として機能することができる基である限り、XおよびX'は同じであっても、異なってもよい。一般にXおよび/またはX'は、 $-OH$ 、 $-O-$ 炭化水素、 OM^+ （ただし、 M^+ は1価の金属、アンモニウムまたはアミンカチオンを表す）、 $-NH_2$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ であり、そして一緒にXおよびX'は、無水物を形成するように $-O-$ であってよい。好ましくは、XおよびX'は両カルボン酸官能基がアシル化反応にかかわることができるようなものである。無水マレイン酸は好ましい反応体である。他の好適な反応体としては、モノフェニルマレイン酸無水物のような電子欠乏オレフィン；モノメチル、ジメチル、モノクロロ、モノブromo、モノフルオロ、ジクロロ及びジフルオロマレイン酸無水物；N-フェニルマレイミドおよび他の置換マレイミド、イソマレイミド；フマル酸、マレイン酸、マレイン酸及びフマル酸水素アルキル、フマル酸及びマレイン酸ジアルキル、フマルアニル酸およびマレインアニル酸；並びにマレオニトリルおよびフマロニトリルがある。

【0055】

(a)に適した単量体は、炭素原子数4～28のモノエチレン不飽和ジカルボン酸又は無水物であり、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、メサコン酸、メチレンマロン酸、シトラコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸およびメチレンマロン酸無水物、およびこれら相互の混合物からなる群より選ばれ、その中では無水マレイン酸が好ましい。

【0056】

他の好適な単量体は、モノエチレン不飽和 $C_3 - C_{28}$ モノカルボン酸であり、アクリル酸、メタクリル酸、ジメタクリル酸、エチルアクリル酸、クロトン酸、アリル酢酸およびビニル酢酸からなる群より選ばれ、その中ではアクリル酸およびメタクリル酸が好ましい。好適な単量体の別の群は、モノエチレン不飽和 $C_3 - C_{10}$ モノ又はジカルボン酸の $C_1 - C_{40}$ アルキルエステル、例えばアクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシルおよび炭素原子数14～28の工業用アルコール混合物のエステル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸オクタデシル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸モノデシル、マレイン酸ジドデシル、マレイン酸モノオクタデシル、およびマレイン酸ジオクタデシルである。

【0057】

(b) 1 - オレフィンまたはポリオレフィン

本発明では、炭素原子約2～40個を含む少なくとも一種の1 - オレフィン、もしくは炭素原子約4～360個を含み、かつビニル、ビニリデン又はアルキルビニリデン基の形で共重合可能な末端基を持つ少なくとも一種のポリオレフィンが用いられる。

【0058】

共重合体(i)を製造するのに適した1 - オレフィンは、炭素原子約2～40個、好ましくは炭素原子6～30個を含み、例えばデセン、ドデセン、オクタデセンおよび C_{20} - C_{24} 1 - オレフィンと C_{24} - C_{28} 1 - オレフィンの混合物があり、より好ましくは炭素原子10～20個を含む。アルファオレフィンとしても知られている1 - オレフィンは、分子量が100 - 4500以上の範囲にあることが好ましく、より好ましくは分子量が200 - 2000の範囲にある。例えば、アルファオレフィンはパラフィンろうの熱分解から得られる。一般に、これらオレフィンの長さは炭素原子5～20個の範囲にある。アルファオレフィンの別の製造源はエチレン生長法にあり、炭素数が偶数のオレフィンを与える。オレフィンの別の製造源は、アルファオレフィンを公知のジークラー触媒など適当な触媒で二量化することにある。内部オレフィンは、アルファオレフィンをシリカなど好適な触媒で異性化することにより容易に得られる。 C_6 - C_{30} の1 - オレフィンが好ましく用いられる。その理由は、これらの物質は市販されていて容易に入手でき、また分子尾の長さと三元共重合体の非極性溶媒中での溶解度との望ましいバランスを与えるからである。オレフィンの混合物も用いることができる。

【0059】

共重合体(i)を製造するのに適したポリオレフィンは、炭素原子約4～約360個を含むポリオレフィンである。これら重合体の平均分子量(M_n)は、約56乃至約5000 g / モルである。これらの例としては、エチレン、イソブテンを含むブテンのオリゴマー、およびペンテン、ヘキセン、オクテン及びデセンの分枝異性体のオリゴマー(ただし、オリゴマーの共重合可能な末端基はビニル、ビニリデン又はアルキルビニリデン基の形で存在する)、炭素原子数9～200のオリゴプロペン及びオリゴプロペン混合物があり、そして特にオリゴイソブテン、例えば独国特許発明第DE - A 2 7 0 2 6 0 4号明細書(対応する米国特許第4 1 5 2 4 9 9号明細書)に従って得られるものが好ましい。上記オリゴマーの混合物も適して、例えばエチレンと他のアルファオレフィンの混合物がある。他の好適なポリオレフィンは米国特許第6 0 3 0 9 3 0号明細書に記載されていて、その内容も参照として本明細書の記載とする。オリゴマーの分子量は、ゲル透過クロマトグラフィーにより従来の方法で決定することができる。

【0060】

不飽和モノ又はジカルボン酸反応体と反応する共重合可能なポリオレフィンは、 C_2 - C_8 モノ - オレフィン、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンおよびペンテンを主要量で含む重合体である。これら重合体は、ポリイソブチレンのような単独重合体であっても、また2以上のそのようなオレフィンの共重合体、例えばエチレンとプロピレン、ブチレンおよびイソブチレン等との共重合体であってもよい。他の共重合体としては、少量、例えば1乃至20モル%の共重合体単量体が C_4 - C_8 非共役ジオレフィンであるようなもの、例えばイソブチレンとブタジエンの共重合体、またはエチレンとプロピレンと1, 4 - ヘキサジエンの共重合体等が挙げられる。

【0061】

ポリオレフィン重合体は通常、炭素原子約4～360個を含んでいるが、好ましくは炭素原子8～200個、より好ましくは炭素原子12～175個を含んでいる。

【0062】

本発明の共重合体を製造するのに使用される高分子量オレフィンは、一般に分子量が異なる別個の分子の混合物であるので、得られた個々の共重合体分子は一般に、分子量の異なる高分子量ポリアルキル基の混合物を含んでいる。また、重合度の異なる共重合体分子の混合物も生成する。

【 0 0 6 3 】

本発明の共重合体の平均重合度は、1以上であり、好ましくは約1.1乃至約20、より好ましくは約1.5乃至約10である。

【 0 0 6 4 】

(c) モノ - オレフィン化合物

本発明には、(a)及び(b)の単量体と共重合可能で、かつ下記からなる群より選ばれる少なくとも一種のモノオレフィン化合物が用いられる：

(1) アルキルビニルエーテルおよびアリルアルキルエーテル、ただし、アルキル基はヒドロキシル、アミノ、ジアルキルアミノまたはアルコキシで置換されているかもしくは未置換で、かつ炭素原子1～40個を含む、

(2) 炭素原子数3～10のモノエチレン不飽和モノ又はジカルボン酸のアルキルアミン及びN - アルキルアミド、ただし、アルキル置換基は炭素原子1～40個を含む、

(3) 炭素原子数1～8のカルボン酸のN - ビニルカルボキサミド、

(4) N - ビニルで置換された窒素含有ヘテロ環化合物、および

(5) 炭素原子約2～40個を含む少なくとも一種の1 - オレフィン、もしくは炭素原子約4～約360個を含み、かつビニル、ビニリデン又はアルキルビニリデン基またはそれらの混合物の形で共重合可能な末端基を持つ少なくとも一種のポリオレフィン、ただし、用いられるオレフィン(i)(b)で用いられたオレフィンと同一ではないとの条件が付く。

【 0 0 6 5 】

(1) 好適な単量体としては次のものが挙げられる：アルキル基が炭素原子数1～40であるビニル及びアリルアルキルエーテルも適していて、アルキル基は更に、ヒドロキシル、アミノ、ジアルキルアミノまたはアルコキシなどの置換基を担持していてもよい。その例としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、2 - エチルヘキシルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、2 - (ジエチルアミノ)エチルビニルエーテル、2 - (ジ - n - ブチルアミノ)エチルビニルエーテル、および対応するアリルエーテル類がある。

【 0 0 6 6 】

(2) 単量体の別の群は、モノエチレン不飽和 $C_3 - C_{10}$ モノ又はジカルボン酸の $C_1 - C_{40}$ のアルキルアミン及び $C_1 - C_{40}$ のN - アルキルアミドからなり、例えばアクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジブチルアミノエチル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N - t - ブチルアクリルアミド、N - オクチルアクリルアミド、N, N' - ジブチルアクリルアミド、N - ドデシルメタクリルアミド、およびN - オクタデシルメタクリルアミドがある。

【 0 0 6 7 】

(3) 単量体の別の群としては次のものが挙げられる：炭素原子数1～8のカルボン酸のN - ビニルカルボキサミド、例えばN - ビニルホルムアミド、N - ビニル - N - メチルホルムアミド、N - ビニルアセトアミド、N - ビニル - N - メチルアセトアミド、N - ビニル - N - エチルアセトアミド、N - ビニル - N - メチルプロピオンアミド、およびN - ビニルプロピオンアミド。

【 0 0 6 8 】

(4) 単量体の別の群としては次のものが挙げられる：窒素含有ヘテロ環を持つN - ビニル化合物、例えばN - ビニルイミダゾール、N - ビニルメチルイミダゾール、N - ビニルピロリドン、およびN - ビニルカプロラクタム。

【 0 0 6 9 】

(5) 好適な1 - オレフィン、炭素原子約2～40個、好ましくは炭素原子8～30個を含み、例えばデセン、ドデセン、オクタデセン、および $C_{20} - C_{24}$ の1 - オレフィンと $C_{24} - C_{28}$ の1 - オレフィンの混合物がある。アルファオレフィンとしても知られている1 - オレフィンは、分子量が28 - 560の範囲にあることが好ましく、より好ましく

は分子量が 112 - 420 の範囲にある。例えば、パラフィンろうの熱分解から得られたアルファオレフィンを用いることができる。一般に、これらオレフィンの長さは炭素原子 5 ~ 20 個の範囲にある。アルファオレフィンの別の製造源はエチレン生長法にあり、炭素数が偶数のオレフィンを与える。オレフィンの別の製造源は、アルファオレフィンを公知のジグラー触媒など適当な触媒で二量化することにある。内部オレフィンは、アルファオレフィンをシリカなど好適な触媒で異性化することにより容易に得られる。 $C_{10} - C_{30}$ の 1 - オレフィンが好ましく用いられる、というのは、これらの物質は市販されていて容易に入手でき、また分子尾の長さで三元共重合体の非極性溶媒中での溶解度との望ましいバランスを与えるからである。オレフィンの混合物も適している。

【0070】

10

(共重合体(i)の製造)

共重合体反応体(i)は、これらに限定されるものではないが、次のような特許文献(その内容も参照として本明細書の記載とする)に開示されている方法を含む、当該分野で知られている公知の方法により製造することができる: 米国特許第 5792729 号(ハリソン、外)、米国特許第 6284716 号(ギンター、外)及び米国特許第 6512055 号(ギンター、外)の明細書。

【0071】

本発明の一態様では、共重合体反応体はポリアルケニルコハク酸無水物三元共重合体である。これら三元共重合体は、前述したように単量体(a)乃至(c)のうちの少なくとも一種から構成される。

20

【0072】

一般に、本発明の三元共重合体は、モノカルボン酸又はそのエステルまたはジカルボン酸又はその無水物又はエステル; 分枝オレフィン; およびモノオレフィンからなる単量体(a)乃至(c)三成分のうちの少なくとも一種を含んでいる。一般にこれらの成分は反応して三元共重合体を形成し、該共重合体は、ランダム三元共重合体、交互三元共重合体またはブロック三元共重合体であってよく、公知の共重合体の製造方法により製造することができる。モノカルボン酸又はそのエステルまたはジカルボン酸又はその無水物又はエステルは、前に開示したものの中から選ばれるが、好ましくは無水マレイン酸である。

【0073】

三元共重合体の重合度は広範囲にわたって変えることができる。一般に、高分子量の三元共重合体は低温で製造することができ、また低分子量の三元共重合体は高温で製造することができる。

30

【0074】

好適なラジカル開始剤の存在下で三元共重合が行われる。好適な重合開始剤の例としては、過酸化化合物、例えば t - ブチルペルピバレート、t - ブチルペルネオセカノエート、t - ブチルペルエチルヘキサノエート、t - ブチルペルイソブチレート、ジ - t - ブチルペルオキシド、ジ - t - アミルペルオキシド、ジアセチルペルオキシジカロネート、およびジシクロヘキシルジカロネート、もしくはアゾ化合物、例えば 2, 2' - アゾビスイソブチロニトリルがある。開始剤は単独でも、あるいは相互の混合物としても使用することができる。レドックス補助開始剤も存在していてもよい。好ましくは開始剤は、ジ(t - ブチル)ペルオキシド、ジクミルペルオキシドなどの過酸化物型開始剤、またはイソブチルニトリル型開始剤などのアゾ型開始剤である。ポリ 1 - オレフィン共重合体の製造方法については、例えば米国特許第 3560455 号及び第 4240916 号明細書に記載されていて、その内容も全て参照として本明細書の記載とする。それらの方法は三元共重合体を製造するのに使用することが可能である。両特許文献には各種の開始剤も記載されている。

40

【0075】

反応に第二のオレフィンが用いられる場合には、共重合体(i)は以下に記載する共重合体(ii)と同じ方法で製造することができる。

【0076】

50

(共重合体(ii))

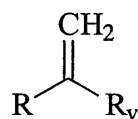
本発明の別の態様では、共重合体反応体は、(a)少なくとも一種のモノエチレンの不飽和 $C_3 - C_{28}$ のモノカルボン酸もしくはそのエステル、または $C_4 - C_{28}$ のジカルボン酸、その無水物もしくはエステルと、(b)プロペンまたは炭素原子数 4 ~ 10 の分枝 1 - オレフィンのうちの少なくとも三つのオレフィン分子からなり、数平均分子量 M_n が約 112 乃至約 5000 で、かつ共重合可能な末端基をビニル、ビニリデン或はアルキルビニリデン基の形で持つ少なくとも一種の共重合可能な重合体とを、ラジカル開始剤の存在下で反応させることにより得られた共重合体である。

【0077】

従って、好ましい本発明の共重合体は、例えば次のようなアルキルビニリデン構造中に、不飽和が高い割合で、少なくとも約 20% ある「反応性」高分子量オレフィンと、不飽和酸性反応体とをラジカル開始剤の存在下で反応させることにより製造される。

【0078】

【化6】



【0079】

ただし、R および R_v は、得られる分子を潤滑油および燃料中で安定とするのに十分な鎖長を持つアルキルまたは置換アルキルであり、よって R は、一般に炭素原子数少なくとも約 30、好ましくは炭素原子数少なくとも約 50 であり、そして R_v は、炭素原子数約 1 ~ 約 6 の低級アルキルである。

【0080】

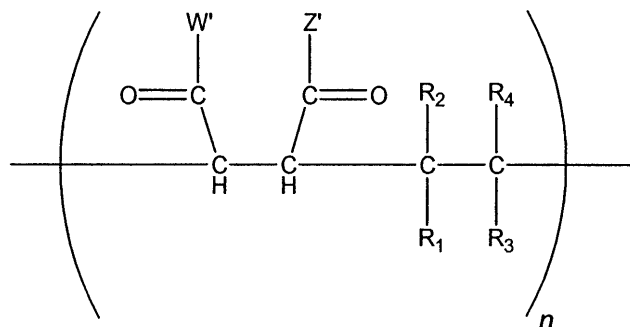
生成物の共重合体は、交互にポリアルキレン基とコハク酸基を持ち、平均重合度が 1 以上である。

【0081】

好ましい本発明の共重合体(ii)は、下記一般式を有する：

【0082】

【化7】



【0083】

式中、W' および Z' は独立に、-OH、-O-低級アルキルからなる群より選ばれるか、あるいは一緒には-O-であって無水コハク酸基を形成し、n は 1 またはそれ以上であり、そして R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、水素、炭素原子数 1 ~ 6 の低級アルキルおよび

高分子量ポリアルキルから選ばれる、ただし、 R_1 と R_2 両方ともが水素で、 R_3 と R_4 のうちの一方が低級アルキルで他方が高分子量ポリアルキルであるか、あるいは R_3 と R_4 が水素で、 R_1 と R_2 のうちの一方が低級アルキルで他方が高分子量ポリアルキルである。

【0084】

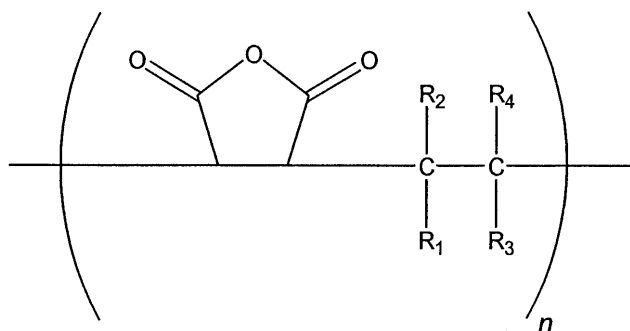
共重合体(ii)は、交互共重合体でも、ブロック共重合体でも、ランダム共重合体でもよい。

【0085】

好ましい態様では、反応体として無水マレイン酸が使用されると、反応により主として下記式を持つ共重合体が生成する：

【0086】

【化8】



【0087】

式中、 n は、約1～約100であり、好ましくは約2～約20、より好ましくは2～10であり、そして R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、水素、炭素原子数約1～6の低級アルキルおよび高分子量ポリアルキルから選ばれる、ただし、 R_1 と R_2 両方ともが水素で、 R_3 と R_4 のうちの一方が低級アルキルで他方が高分子量ポリアルキルであるか、あるいは R_3 と R_4 が水素で、 R_1 と R_2 のうちの一方が低級アルキルで他方が高分子量ポリアルキルである。

【0088】

高分子量ポリアルキル基は、炭素原子数が少なくとも約30（好ましくは、炭素原子数が少なくとも約50）であることが好ましい。好ましい高分子量ポリアルキル基としてはポリイソブチル基が挙げられる。好ましいポリイソブチル基としては、平均分子量が約500乃至約5000のもの、より好ましくは約900乃至約2500のものが挙げられる。好ましい低級アルキル基としてはメチルおよびエチルが挙げられ、特に好ましい低級アルキル基としてメチルが挙げられる。

【0089】

オレフィン重合体の特に好ましい部類はポリブテン類からなり、イソブテンの重合により製造される。これらポリブテンは、当該分野の熟練者にはよく知られた容易に入手できる市販物質である。その開示は例えば米国特許第4152499号及び第4605808号明細書に見られ、その内容も好適なポリブテンの開示に関して参照内容として本明細書の記載とする。

【0090】

三元共重合体に高分子量で油溶性の末端基を付与するには、1,1-二置換オレフィンが使用される。1,1-二置換オレフィンの平均 M_n は500乃至5000であることが好ましい。特に有用な一つの1,1-二置換オレフィンは、メチルビニリデンポリイソブチレンなどの1,1-二置換ポリイソブチレンである。

【0091】

共重合可能な重合体は、高分子量オレフィンから誘導された高分子量ポリアルキル基を含んでいることが好ましい。本発明の共重合体の製造に使用される高分子量オレフィンは

、得られた組成物が鉱油や燃料等に可溶性で混合性であるように十分に長い鎖長を有し、そして高分子量オレフィンのアルキルビニリデン異性体が全オレフィン組成物の少なくとも約20%を占めている。

【0092】

そのような高分子量オレフィン是一般に、分子量が異なる分子の混合物であり、鎖上の炭素原子6個当たり少なくとも1個の分枝を持ち、好ましくは鎖上の炭素原子4個当たり少なくとも1個の分枝を持ち、そして特に好ましいのは鎖上の炭素原子2個当たり約1個の分枝があることである。これら分枝鎖オレフィンは、都合良くは炭素原子数3～6のオレフィンの重合により、好ましくは炭素原子数3～4のオレフィン、より好ましくはプロピレンまたはイソブチレンの重合により製造されたポリアルケンからなる。用いられる付加重合可能なオレフィンは、普通には1-オレフィンである。分枝は炭素原子1～4個を持っていてよく、通常は炭素原子1～2個を持ち、好ましくはメチルである。

10

【0093】

好ましいアルキルビニリデン異性体は、メチル又はエチルビニリデン異性体からなり、より好ましくはメチルビニリデン異性体からなる。

【0094】

本発明の共重合体を製造するのに使用される特に好ましい高分子量オレフィンは、より反応性のメチルビニリデン異性体を少なくとも約20%、好ましくは少なくとも50%、より好ましくは少なくとも70%含むポリイソブテンである。好適なポリイソブテンとしては、BF₃触媒を用いて製造されるものが挙げられる。メチルビニリデン異性体が全組成物のうちの高い割合を占めるそのようなポリイソブテンの製造については、米国特許第4152499号及び第4605808号明細書に記載されている。

20

【0095】

(共重合体(ii)の製造)

上述したように、本発明の共重合体(ii)は、オレフィンと不飽和酸性反応体をラジカル開始剤の存在下で反応させることにより製造される。共重合体(ii)の製造方法については米国特許第5112507号明細書(ハリソン)に記載されていて、その内容も全て参照内容として本明細書の記載とする。

【0096】

反応は、約-30乃至約210、好ましくは約40乃至約160の温度で行うことができる。重合度は温度に反比例する。よって、好ましい高分子量共重合体を得るには低い反応温度を用いることが有利である。例えば、反応を約138で行ったら約1.3の平均重合度が得られた。しかし、反応を約40の温度で行ったら約10.5の平均重合度が得られた。

30

【0097】

反応は無溶媒で行うことができる、すなわち、高分子量オレフィンと酸性反応体とラジカル開始剤を適正な比率で一緒にしたのち反応温度で撹拌する。

【0098】

あるいは、希釈剤中で反応を行ってもよい。例えば、反応体を溶媒中で一緒にしてもよい。好適な溶媒としては、反応体とラジカル開始剤が溶解するようなものが挙げられ、アセトン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、トルエン、ジオキサン、クロロベンゼンまたはキシレン等を挙げることができる。反応が終了した後、揮発性成分をストリップして除去してもよい。希釈剤を用いるなら、希釈剤は反応体および生成する生成物に不活性であることが好ましく、一般には効率的な混合を確実にするのに十分な量で使用する。

40

【0099】

ポリPIBSAの製造では、反応の溶媒としてPIBSAまたはポリPIBSAを使用することによって改善された結果が得られる。

【0100】

一般に、共重合は任意のラジカル開始剤によって開始することができる。そのような開

50

始剤は当該分野ではよく知られている。しかし、使用する反応温度がラジカル開始剤の選択に影響を与えることがある。

【0101】

好ましいラジカル開始剤は、過酸化物型重合開始剤およびアゾ型重合開始剤である。所望により、放射線も反応を開始するのに使用することができる。

【0102】

過酸化物型ラジカル開始剤は、有機物でも無機物でもよいが、有機物は、一般式： $R_3OOR'_3$ （ただし、 R_3 は任意の有機基であり、そして R'_3 は水素および任意の有機基からなる群より選ばれる）を有する。 R_3 と R'_3 が両方とも有機基であってもよく、好ましくは炭化水素基、アロイル基およびアシル基であり、所望によりハロゲン等のような置換基を担持する。好ましい過酸化物としては、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、およびジ-*t*-アミルペルオキシドを挙げることができる。

10

【0103】

他の好適な過酸化物の例としては、限定するものではないが、ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、他の第三級ブチルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、第三級ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジアセチルペルオキシド、アセチルヒドロペルオキシド、ジエチルペルオキシカーボネート、および第三級ブチルペルベンゾエート等を挙げることができる。

【0104】

アゾ型化合物も、アルファ, アルファ'-アゾビスイソブチロニトリルで代表されるが、よく知られたラジカル促進物質である。これらアゾ化合物は、分子中に-N=N基が存在する化合物と定義することができる、ただし、残部は有機基で満たされ、そのうちの少なくとも一つは第三級炭素に結合していることが好ましい。他の好適なアゾ化合物としては、これらに限定されるものではないが、*p*-プロモベンゼンジアゾニウムフルオロボレート、*p*-トリルジアゾアミノベンゼン、*p*-プロモベンゼンジアゾニウムヒドロキシド、アゾメタン、およびフェニルジアゾニウムハライドを挙げることができる。好適なアゾ型化合物の一覧表は、米国特許第2551813号明細書（ポール・ピンクニー、1951年5月8日発行）に見られる。

20

【0105】

放射線の場合を除いて、用いられる開始剤の量は勿論、大部分は選択した特定の開始剤、使用される高分子量オレフィンおよび反応条件に依存している。開始剤は勿論、反応媒体に可溶性でなければならない。開始剤の通常の濃度は、開始剤のモル数対酸性反応体のモル数で0.001:1から0.2:1の間にあり、好ましい量は0.005:1から0.10:1の間にある。

30

【0106】

重合温度は、開始剤が分解して所望のラジカルが生成するほど十分に高くなければならない。例えば、開始剤としてベンゾイルペルオキシドを使用するとき、反応温度は約75から約90の間であり、好ましくは約80から約85の間にあるが、それより高い温度も低い温度も用いることができ、適した広い温度範囲は約20から約200の間であり、好ましい温度は約50から約150の間にある。

40

【0107】

反応圧力は、溶媒を液相で維持できるほど十分な圧力であるべきである。よって、圧力はほぼ大気圧から100 psigかそれ以上の間で変えることができるが、好ましい圧力は大気圧である。

【0108】

反応時間は通常、酸性反応体と高分子量オレフィンから共重合体への実質的に完全な変換が起こるぐらい十分な時間である。反応時間は1から24時間の間が適していて、好ましい反応時間は2から10時間の間である。

【0109】

上述したように、目的の反応は溶液型重合反応である。高分子量オレフィン、酸性反応

50

体、溶媒および開始剤を任意の好適な方法で一緒にすることができる。重要な要因は、高分子量オレフィンと酸性反応体をラジカル生成物質の存在下で十分に接触させることにある。例えば、酸性反応体、開始剤および溶媒の混合物に高分子量オレフィンを最初に全部添加したり、もしくは反応器に高分子量オレフィンを断続的または連続的に添加できるようなバッチ装置で反応を行うことができる。あるいは、反応体を別の順序で一緒にしてもよく、例えば反応器内の高分子量オレフィンに酸性反応体と開始剤を添加してもよい。別の方法では、攪拌している反応器に反応混合物の成分を連続的に添加しながら、生成物の一部を連続的に回収トレーンまたは別の一連の反応器に取り出すことができる。また別の方法では、高分子量オレフィンを最初に反応器に加え、次に酸性反応体と開始剤を徐々に時間をかけて添加するようなバッチ操作で反応を実施してもよい。コイルに沿った一箇所以上で成分を添加するようなコイル型反応器で、反応を好適に起こすこともできる。

10

【0110】

(共重合体(iii))

ある態様では、共重合体反応体(iii)は、(a)化合物(i)(a)を化合物(i)(b)又は(i)(c)と、共重合体(i)または共重合体(ii)または両者の存在下で非ラジカル触媒反応で反応させることにより、あるいは(b)共重合体(i)または共重合体(ii)または両者を、化合物(i)(a)と化合物(i)(b)又は(i)(c)との非ラジカル触媒反応生成物と接触させることにより得られる。

【0111】

(共重合体(iii)の製造)

共重合体(iii)の製造方法については、例えば米国特許第6451920号明細書(ハリソン、外)に記載されていて、その内容も全て参照内容として本明細書の記載とする。

20

【0112】

上記の操作工程(a)では、如何なる未反応オレフィンであれ、一般にはより封鎖されたオレフィン、すなわち、モノエチレン不飽和 $C_3 - C_{28}$ モノカルボン酸もしくはそのエステルまたは $C_4 - C_{28}$ ジカルボン酸もしくはその無水物もしくはエステルと、ラジカル条件下で容易に反応しないベータ-ビニリデンとを、加熱条件下、すなわち約180乃至280の温度で、モノエチレン不飽和 $C_3 - C_{28}$ モノカルボン酸又はそのエステルまたは $C_4 - C_{28}$ ジカルボン酸又はその無水物又はエステルと反応させる。これらの条件は、熱的方法でPIBSAを製造するのに使用される条件と同様である。任意に、スルホン酸など強酸の存在下でこの反応を起こす。例えば、米国特許第6156850号明細書を参照されたい。

30

【0113】

任意に、反応体を溶解させるのに溶媒を使用してもよい。反応溶媒は、酸性反応体と高分子量オレフィンの両方が溶解するものでなければならない。溶液重合反応で酸性反応体と高分子量オレフィンの十分な接触をもたらすためには、両者を溶解させる必要がある。溶媒はまた、得られた共重合体が溶解するものでもなければならないことが分かっている。

【0114】

好適な溶媒としては、炭素原子数6~20の液体飽和又は芳香族炭化水素、炭素原子数3~5のケトン、および分子当り炭素原子数1~5、好ましくは分子当り炭素原子数1~3の液体飽和脂肪族二ハロゲン化炭化水素を挙げることができる。「液体」とは、重合条件下で液体であることを意味する。二ハロゲン化炭化水素において、ハロゲンは隣接する炭素原子上にあることが好ましい。「ハロゲン」とは、F、ClおよびBrを意味する。溶媒の量は、酸性反応体と高分子量オレフィンが溶解でき、更に得られた共重合体も溶解できるような量でなければならない。溶媒と高分子量オレフィンとの体積比は、好適には1:1から100:1の間にあり、好ましくは1.5:1から4:1の間にある。

40

【0115】

好適な溶媒としては、炭素原子数3~6のケトン、および炭素原子数1~5、より好ましくは炭素原子数1~3の飽和二塩素化炭化水素を挙げることができる。

50

【0116】

好適な溶媒の例としては、これらに限定されるものではないが、下記のことを挙げる
ことができる：

1) ケトン、例：アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、およびメチルイソ
ブチルケトン、

2) 芳香族炭化水素、例：ベンゼン、キシレン、およびトルエン、

3) 飽和二ハロゲン化炭化水素、例：ジクロロメタン、ジブロモメタン、1 - ブロモ -
2 - クロロエタン、1, 1 - ジブロモエタン、1, 1 - ジクロロエタン、1, 2 - ジクロ
ロエタン、1, 3 - ジブロモプロパン、1, 2 - ジブロモプロパン、1, 2 - ジブロモ -
2 - メチルプロパン、1, 2 - ジクロロプロパン、1, 1 - ジクロロプロパン、1, 3 -
ジクロロプロパン、1 - ブロモ - 2 - クロロプロパン、1, 2 - ジクロロブタン、1, 5 -
ジブロモペンタン、および 1, 5 - ジクロロペンタン、または

4) 上記の混合物、例：ベンゼンとメチルエチルケトン。

【0117】

相分離、溶媒蒸留および沈殿等の従来法によって、共重合体を溶媒および如何なる未反
応酸性反応体からも分離することが好都合である。所望により、反応過程で分散剤および
/または補助溶媒を使用してもよい。

【0118】

ポリイソブテニルコハク酸無水物 (PIBSA) は、共重合体反応体 (i) 又は (ii) に直
接添加することができるが、一般にはここに開示する方法を含む公知の多数の方法により
製造される。例えば、よく知られた熱的方法 (例えば、米国特許第 3 3 6 1 6 7 3 号明細
書参照)、同じくよく知られた塩素化法 (例えば、米国特許第 3 1 7 2 8 9 2 号明細書参
照)、熱的方法と塩素化法の組合せ (例えば、米国特許第 3 9 1 2 7 6 4 号明細書参照)
、触媒強酸法 (例えば、米国特許第 3 8 1 9 6 6 0 号及び第 6 1 5 6 8 5 0 号明細書参照)
、およびラジカル法 (例えば、米国特許第 5 2 8 6 7 9 9 号及び第 5 3 1 9 0 3 0 号明
細書参照) がある。そのような組成物としては、一対一単量体付加物 (例えば、米国特許
第 3 2 1 9 6 6 6 号及び第 3 3 8 1 0 2 2 号明細書参照)、並びにアルケニル誘導置換基
当りコハク酸基少なくとも 1 . 3 個が付加したアルケニル誘導置換基を持つ高コハク酸比
付加生成物 (例えば、米国特許第 4 2 3 4 4 3 5 号明細書参照) を挙げるができる。

【0119】

ポリアルキレンコハク酸無水物は、米国特許第 4 1 5 2 4 9 9 号明細書に開示されてい
るように、高メチルビニリデンポリブテンから熱的に製造することもできる。この方法に
ついては更に、コハク酸比が 1 . 3 以下の場合には米国特許第 5 2 4 1 0 0 3 号明細書に、
またコハク酸比が 1 . 3 より高い場合は欧州特許出願公開第 E P 0 3 5 5 8 9 5 号明細書
に記述されている。欧州特許出願公開第 E P 0 6 0 2 8 6 3 号及び第 E P 0 5 8 7 3 8 1
号及び米国特許第 5 5 2 3 4 1 7 号の明細書には、高メチルビニリデンポリブテンから製
造したポリアルキレンコハク酸無水物から、ポリ無水マレイン酸樹脂を洗い出す方法が開
示されている。コハク酸比が 1 . 0 のポリアルキレンコハク酸無水物が開示されている。
高メチルビニリデンポリブテンからのポリアルキレンコハク酸無水物の一つの利点は、本
質的に塩素を含まないで製造できることにある。米国特許第 4 2 3 4 4 3 5 号明細書には
、 M_n が 1 5 0 0 - 3 2 0 0 の範囲にある好ましいポリアルケン誘導置換基が教示されて
いる。ポリブテンでは、特に好ましい M_n 範囲は 1 7 0 0 - 2 4 0 0 である。この特許文
献にはまた、コハク酸イミドのコハク酸比は少なくとも 1 . 3 にちがいないとも教示され
ている。すなわち、ポリアルケン誘導置換基当りコハク酸基は少なくとも 1 . 3 個の
はずである。最も好ましくは、コハク酸比は 1 . 5 乃至 2 . 5 である。

【0120】

その他の好適なアルケニルコハク酸無水物としては、米国特許第 6 0 3 0 9 3 0 号明細
書に記載されているものが挙げられる。製造に使用される代表的なアルケンは、エチレン
と 1 - ブテンの共重合体である。

【0121】

(B) エーテル化合物

本発明の一態様では、共重合体を更に、2個のコハク酸イミド基を結合することができるエーテル化合物と反応させる。好適なエーテル化合物としては、これらに限定されるものではないが、次のようなものが挙げられる：

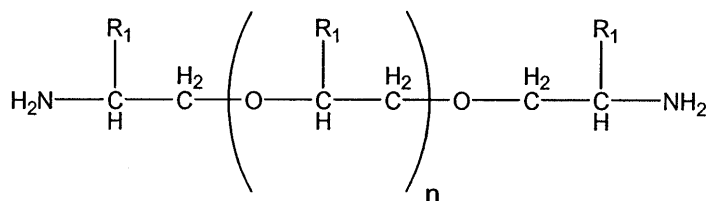
【0122】

(ポリエーテルポリアミン)

好適なポリエーテルアミンの例としては、下記構造を有する化合物が挙げられる：

【0123】

【化9】



10

【0124】

ただし、 R_1 は独立に水素または炭素原子数1～4の炭化水素基であり、そして n は重合度である。本発明に使用するのに適したポリエーテルポリアミンは、一般にエーテル単位を少なくとも約1個含み、好ましくはエーテル単位約5～約100個、より好ましくは約10～50個、そして更に好ましくは約15～約25個含む。

20

【0125】

ポリエーテルポリアミンは、エチレンオキシド、プロピレンオキシドおよびブチレンオキシドなどの C_2 - C_6 エポキシドから誘導された重合体を基本とすることができる。ポリエーテルポリアミンの例としては、ジェファミン(Jeffamine、商品名)のブランド名で販売されているもの、およびハンストマン・コーポレーション(Hunstman Corporation、所在地テキサス州ハウストン)より市販されているものがある。

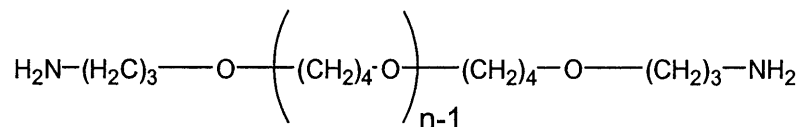
【0126】

他の好適なポリエーテルアミンの例としては、下記構造を有するポリオキシテトラメチレンポリアミン化合物が挙げられる：

30

【0127】

【化10】



40

【0128】

ただし、 n は重合度(すなわち、単量体エーテル単位の数)である。

【0129】

(ポリエーテルアミン誘導体)

さらに、共重合体反応体をポリエーテルアミノアルコール又はアミノチオールと反応させてもよい。

【0130】

(ポリエーテルアミノアルコール)

一般に、還元アミノ化などの反応過程で化合物のアルコール末端基が完全にはアミンに

50

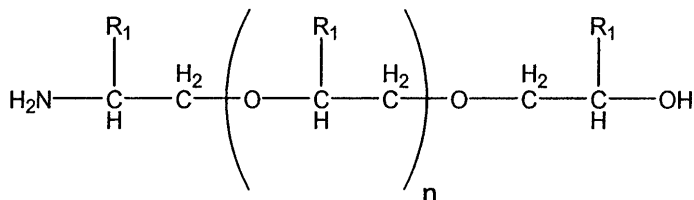
変換されないときに、アミノアルコールが生成しうる。また、あるものはアミノ基から重合体鎖を開始して（すなわち、プロピレン又はエチレンオキシドを生長させて）、よって重合体鎖の一方の末端のアミノ（すなわち、開始剤）とアルコール末端とを持つか、あるいはアルコール末端を持つ分子では内部にアミンを持つ。

【 0 1 3 1 】

好適なポリエーテルアミノアルコールの例としては、下記構造を有する化合物が挙げられる：

【 0 1 3 2 】

【 化 1 1 】



10

【 0 1 3 3 】

ただし、 R_1 は独立に水素または炭素原子数 1 ~ 4 の炭化水素基であり、そして n は重合度である。本発明に使用するのに適したポリエーテルアミノアルコールは、一般にエーテル単位を少なくとも約 1 個含み、好ましくはエーテル単位約 5 ~ 約 100 個、より好ましくは約 10 ~ 約 50 個、そして更に好ましくは約 15 ~ 約 25 個含む。

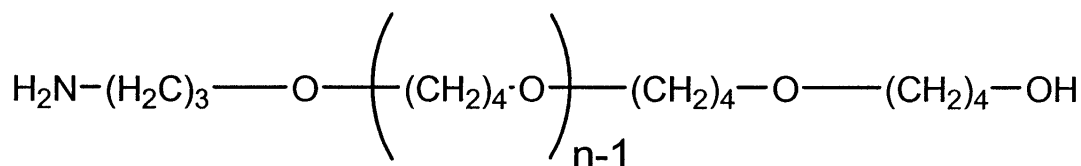
20

【 0 1 3 4 】

他の好適なポリエーテルアミノアルコールの例としては、下記構造を有するポリオキシテトラメチレンアミノアルコール化合物が挙げられる：

【 0 1 3 5 】

【 化 1 2 】



30

【 0 1 3 6 】

ただし、 n は重合度である。

【 0 1 3 7 】

（ポリエーテルアミノチオール）

化合物のチオール末端基が完全にはアミンに変換されないときに、アミノチオールが生成しうる。また、あるものはアミノ基から重合体鎖を開始して（すなわち、プロピレン又はエチレンオキシドを生長させて）、よって一方の末端のアミノ（すなわち、開始剤）とチオール末端とを持つ。

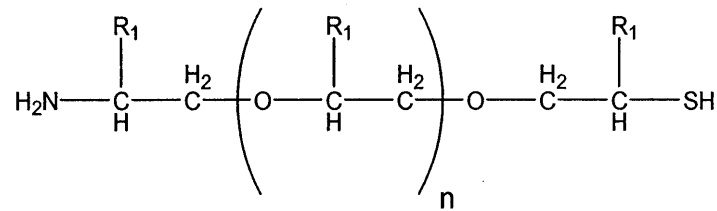
40

【 0 1 3 8 】

好適なポリエーテルアミノチオールの例としては、下記構造を有する化合物が挙げられる：

【 0 1 3 9 】

【化 1 3】



10

【0 1 4 0】

ただし、 R_1 は独立に水素または炭素原子数 1 ~ 4 の炭化水素基であり、そして n は重合度である。

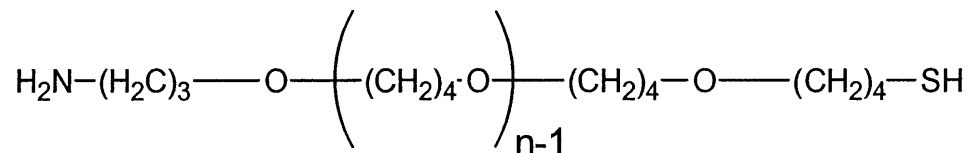
【0 1 4 1】

他の好適なポリエーテルアミノチオール为例としては、下記構造を有するポリオキシテトラメチレンアミノチオールが挙げられる：

【0 1 4 2】

【化 1 4】

20



【0 1 4 3】

ただし、 n は重合度である。

【0 1 4 4】

本発明に使用するのに適したポリエーテルアミノチオールは、一般にエーテル単位を少なくとも約 1 個含み、好ましくはエーテル単位約 5 ~ 約 1 0 0 個、より好ましくは約 1 0 ~ 約 5 0 個、そして更に好ましくは約 1 5 ~ 約 2 5 個含む。

【0 1 4 5】

(エーテルポリアミン)

(エーテルジアミン)

本発明のまた別の態様では、共重合体をエーテルジアミンと反応させてもよい。好適なジアミン、例えばデシルオキシプロピル - 1, 3 - ジアミノプロパン、イソデシルオキシプロピル - 1, 3 - ジアミノプロパン、イソドデシルオキシプロピル - 1, 3 - ジアミノプロパン、ドデシル/テトラデシルオキシプロピル - 1, 3 - ジアミノプロパン、イソトリデシルオキシプロピル - 1, 3 - ジアミノプロパン、テトラデシルオキシプロピル - 1, 3 - ジアミノプロパンを、共重合体と反応させる。

【0 1 4 6】

(ポリエーテルポリオール)

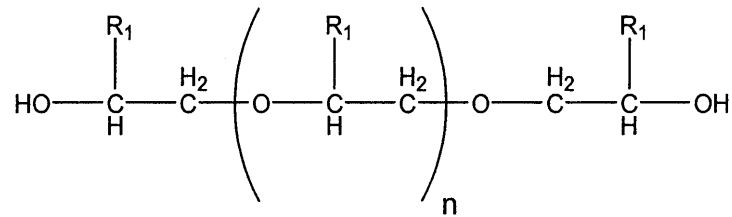
本発明のまた別の態様では、共重合体を、少なくとも 2 個のヒドロキシル末端基を含むポリエーテルと反応させてエステルを生成させる。ポリエーテルポリオールは下記構造を有する：

【0 1 4 7】

30

40

【化 15】



10

【0148】

ただし、 R_1 は独立に水素または炭素原子数1～4の炭化水素基であり、そして n は重合度である。

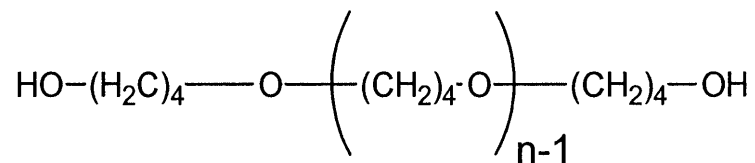
【0149】

他の好適なポリエーテルポリオール例としては、下記構造を有するポリオキシテトラメチレンポリオール化合物、例えばデュポン・コーポレーション(DuPont Corporation、デラウェア州ウィルミントン)より販売されているテラセイン(Terathane、商品名)と呼ばれるものが挙げられる：

【0150】

【化 16】

20



【0151】

ただし、 n は重合度である。

30

【0152】

好適なポリエーテルポリオール例としては、これらに限定されるものではないが、次のものが挙げられる：ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシブチレングリコール、およびポリオキシテトラメチレングリコール。

【0153】

本発明に用いられるポリエーテルポリオールの分子量は、一般に約150乃至約5000の範囲にあり、好ましくは約500乃至約2000の範囲にある。

【0154】

本発明に使用するのに適したポリエーテル化合物は、一般にエーテル単位を少なくとも約1個含み、好ましくはエーテル単位約5～約100個、より好ましくは約10～約50個、そして更に好ましくは約15～約25個含む。

40

【0155】

一般に、本発明に使用するのに適したポリエーテル化合物は、たった一つのエーテル種からでも、エーテル種の混合物からでも誘導することができ、例えばポリ(オキシエチレン-コ(c o)-オキシプロピレン)ジアミンがある。エーテル単位の混合物は、ブロック共重合体でも、ランダム共重合体でも、または交互共重合体であってもよい。本発明に用いられるエーテル化合物は、少なくとも2個のカルボン酸基又はその無水物誘導体と反応することができるものである。

【0156】

50

一般に共重合体を、ポリエーテルポリアミン、ポリエーテルアミノアルコール、ポリエーテルアミノチオール、ポリエーテルポリオールまたはエーテルジアミンの混合物と反応させて、イミド、アミドおよびエステルの混合物を生成させることができる。

【0157】

(C) アミノ芳香族反応体

上記のエーテル化合物（すなわち、ポリエーテルポリアミン、ポリエーテルポリアミン誘導体、ポリエーテルポリオール、エーテルジアミンおよびエーテルトリアミン）に加えて、共重合体を、(a) N-アリールフェニレンジアミン、(b) アミノカルバゾール、(c) アミノ-インダゾリノン、(d) アミノメルカプトトリアゾール、(e) アミノペリミジン、および(f) アリールオキシフェニレンアミンからなる群より選ばれる少なくとも一種のアミノ芳香族とも反応させる。

10

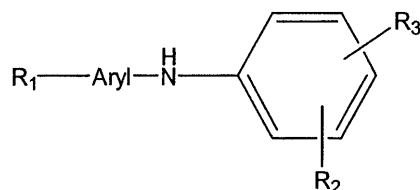
【0158】

以下に、好ましいアミノ芳香族化合物について記載する：

(a) 下記式で表される N-アリールフェニレンジアミン：

【0159】

【化17】



20

【0160】

式中、 R_1 は、H、-NHアリール、-NHアルカリール、もしくは炭素原子数4～24の分枝鎖又は直鎖基であってアルキル、アルケニル、アルコキシル、アラルキルまたはアルカリールであってよく、 R_2 は、-NH₂、-(NH(CH₂)-_n)-_mNH₂、-NHアルキル、-NHアラルキル、-CH₂-アリール-NH₂であり（ただし、nおよびmは各々1～10の値を有する）、そして R_3 は、水素、炭素原子数4～24のアルキル、アルケニル、アルコキシル、アラルキルまたはアルカリールである。特に好ましいN-アリールフェニレンジアミンは、N-フェニルフェニレンジアミン(NPPDA)であり、例えばN-フェニル-1,4-フェニレンジアミン、N-フェニル-1,3-フェニレンジアミン、およびN-フェニル-1,2-フェニレンジアミン、およびN-ナフチル-1,4-フェニレンジアミンである。NPPDAの他のポリアミン、例えばN-アミノプロピル-N'-フェニルフェニレンジアミンも含まれる。

30

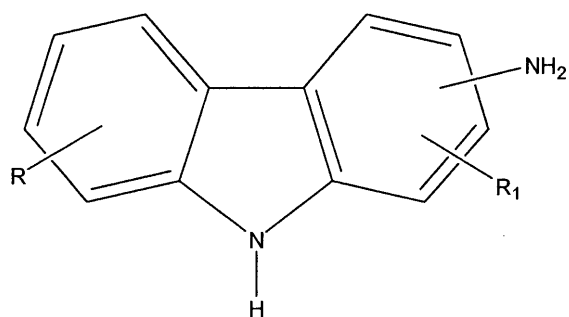
【0161】

(b) 下記式で表されるアミノカルバゾール：

【0162】

40

【化 18】



10

【0163】

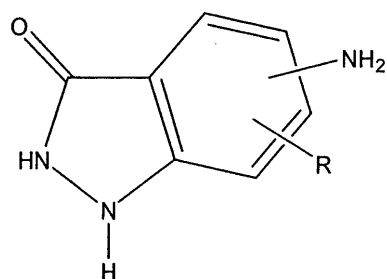
式中、RおよびR₁は各々独立に、水素、もしくは炭素原子数1～14のアルキル基またはアルケニル基を表す。

【0164】

(c) 下記式で表されるアミノ・インダゾリノン：

【0165】

【化 19】



20

【0166】

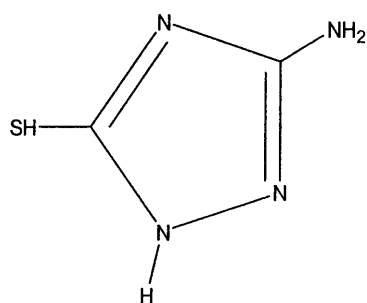
式中、Rは水素または炭素原子数1～14のアルキル基である。

【0167】

(d) 下記式で表されるアミノメルカプトトリアゾール：

【0168】

【化 20】



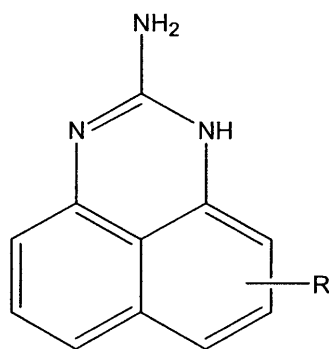
40

【0169】

(e) 下記式で表されるアミノペリミジン：

【0170】

【化 2 1】



10

【 0 1 7 1】

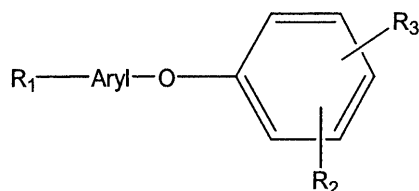
式中、Rは水素または炭素原子数1～14のアルキルを表す。

【 0 1 7 2】

(f) 下記式で表されるアリールオキシフェニレンアミン：

【 0 1 7 3】

【化 2 2】



20

【 0 1 7 4】

式中、 R_1 は、H、-NHアリール、-NHアルカリール、もしくは炭素原子数4～24の分枝鎖又は直鎖基であってアルキル、アルケニル、アルコキシル、アラルキルまたはアルカリールであってよく、 R_2 は、-NH₂、-(NH(CH₂)-_n)-_mNH₂、-NHアルキルまたは-NHアラルキルであり(ただし、nおよびmは各々1～10の値を有する)、そして R_3 は、水素、炭素原子数4～24のアルキル、アルケニル、アルコキシル、アラルキルまたはアルカリールである。特に好ましいアリールオキシフェニレンアミンは、4-フェノキシアニリンである。

30

【 0 1 7 5】

(油溶性潤滑油添加剤(成分I)の製造方法)

油溶性潤滑油添加剤(成分I)は、反応体共重合体(例えば、前述した共重合体(i)、(ii)及び(iii)のうちの少なくとも一種)を、任意に窒素でパージしながら反応器に充填し、そして約80乃至約170の温度で加熱することからなる方法により製造される。任意に希釈油を、任意に窒素でパージしながら同じ反応器に充填してもよい。アミノ芳香族アミンと、エーテルポリアミン、ポリエーテルアミン、ポリエーテルアミン誘導体および/またはポリエーテルポリオールとの両方を、任意に窒素でパージしながら反応器に充填する。この混合物を窒素パージ下で約130乃至約200の範囲の温度に加熱する。任意に、混合物を約0.5乃至約2.0時間減圧にして余分な水を取り除く。

40

【 0 1 7 6】

反応体全部(反応体共重合体(i)、(ii)又は(iii);アミノ芳香族アミン;およびポリエーテルポリアミン、ポリエーテルアミノアルコール、ポリエーテルアミノチオール、エーテルポリアミンおよびポリエーテルポリオールのうちの少なくとも一種からなるエーテル化合物)を所望の比率で反応器に同時に充填し、それによりポリコハク酸イミド潤滑油

50

添加剤組成物を生成させることからなる方法を使用して、油溶性潤滑油添加剤を製造することもできる。混合および反応を容易にするために、一種以上の反応体を高温で充填することができる。反応体を反応器に入れながら、その混合を容易にするために静的混合機を使用することができる。反応を約 130 乃至 200 の温度で約 0.5 乃至 2 時間行う。任意に反応時間中、反応混合物を減圧にする。

【0177】

モノエチレン不飽和 $C_3 - C_{28}$ モノカルボン酸又はそのエステルまたは $C_4 - C_{28}$ ジカルボン酸、その無水物又はエステルに対するポリエーテルアミン、ポリエーテルアミン誘導体および/またはポリエーテルポリオールのは比は、0.45 乃至 0.05 であることが好ましく、より好ましくはその比は 0.40 乃至 0.1 であり、更に好ましいのはその比が 0.35 乃至 0.20 であり、最も好ましいのはその比が 0.33 である。

10

【0178】

モノエチレン不飽和 $C_3 - C_{28}$ モノカルボン酸もしくはそのエステルまたは $C_4 - C_{28}$ ジカルボン酸、その無水物又はエステルに対するアミノ芳香族化合物の比は、0.95 乃至 0.10 であることが好ましく、より好ましくはその比は 0.40 乃至 0.20 であり、更に好ましいのはその比が 0.35 乃至 0.25 であり、最も好ましいのはその比が 0.33 である。

【0179】

ある態様では、化合物 (i) (a) と化合物 (i) (b) 又は (i) (c) との非ラジカル触媒反応生成物を、共重合体 (i) または共重合体 (ii) または両者のいずれかと接触させるが、成分 (B) (すなわち、エーテル化合物) の添加前に成分 (C) (すなわち、芳香族アミン) を存在させて接触させてもよい。

20

【0180】

II) 無灰分散剤

本発明に用いられる油溶性潤滑油添加剤組成物の成分 II は、少なくとも一種の無灰分散剤からなる。分散剤は、その主な機能が、固体及び液体不純物を懸濁状態で保持し、それによりスラッジ堆積物を低減すると同時にエンジン堆積物を不活性化して低減することにある、潤滑油組成物用添加剤である。従って、例えば分散剤は、潤滑油の使用中に酸化の結果生じた油不溶性物質を懸濁状態で維持し、それによりスラッジのフロキュレーションや沈殿、またはエンジンの金属部分への堆積を防止する。

30

【0181】

分散剤の注目すべき部類は、「無灰」にあり、含金属、よって灰分生成物質とは反対に、燃焼時に実質的に灰分を生成しない無金属系有機物質を意味する。無灰分散剤は極性の先端を持つ長鎖炭化水素からなり、極性は例えば酸素、リン又は窒素原子の介在に由来する。炭化水素は、例えば炭素原子数 40 ~ 500 の油溶性を付与する親油基である。よって、無灰分散剤は、分散すべき粒子と会合できる官能基を持つ油溶性の高分子量炭化水素骨格からなっていてよい。無灰分散剤の例としては、マンニヒ分散剤、高分子分散剤、カルボン酸分散剤、アミン分散剤、高分子量 (C_n 、ただし、 $n > 12$) エステル等、エステル化無水マレイン酸スチレン共重合体、マレイン酸化エチレンジエン単量体共重合体、界面活性剤、乳化剤、上記の各成分の官能化誘導体等、およびそれらの組合せ及び混合物を挙げることができる。

40

【0182】

本発明の一態様では、少なくとも一種の無灰分散剤を、主要量の潤滑粘度の油の中で油溶性潤滑油添加剤と一緒にする。

【0183】

さらに、分散剤としては、これらに限定されるものではないが、ポリソブテニルコハク酸イミド等のような無灰型分散剤が挙げられる。ポリイソブテニルコハク酸イミド無灰分散剤は、一般的に、数平均分子量 (M_n) が約 300 乃至 10000 のポリイソブチレンを無水マレイン酸 ($PIBSA$) と反応させ、次いで得られた生成物を一般に分子当りエチレンジアミン基 1 ~ 10 個を含むポリアミンと反応させることによって製造さ

50

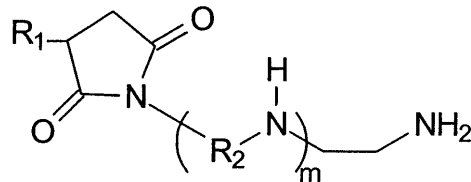
れた市販品である。

【 0 1 8 4 】

無灰分散剤の特徴は、比較的高分子量の炭化水素鎖に結合している極性基にある。代表的な無灰分散剤としては、一般に下記の構造を含む種々の化学構造を有する N - 置換長鎖アルケニルコハク酸イミドが挙げられる：

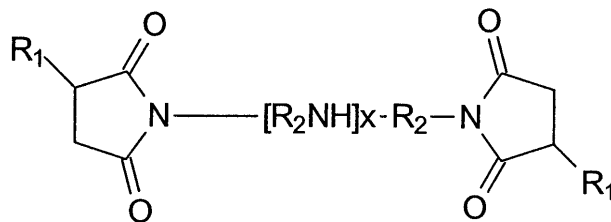
【 0 1 8 5 】

【 化 2 3 】



10

及び／または



20

【 0 1 8 6 】

ただし、各 R₁ の各々は独立に、分子量が 5 0 0 - 5 0 0 0 のアルキル基、しばしばポリイソブチル基であり、そして R₂ は、アルキレン基、普通はエチレニル (C₂H₄) 基である。コハク酸イミド分散剤については米国特許第 4 2 3 4 4 3 5 号明細書に十分に記載されていて、その内容も参照内容として本明細書の記載とする。

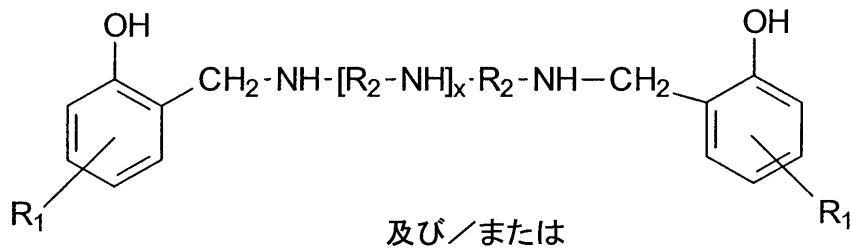
【 0 1 8 7 】

無灰分散剤の別の部類としては、これらに限定されるものではないが、高分子量エステル、およびマンニヒ分散剤等が挙げられる。マンニヒ分散剤は、アルキル基が炭素原子少なくとも約 3 0 個を含むアルキルフェノールと、アルデヒド（特には、ホルムアルデヒド）およびアミン（特には、ポリアルキレンポリアミン）との反応生成物である。下記一般構造を有するマンニヒ塩基（種々の異なる異性体等を含む）が特に興味深い。

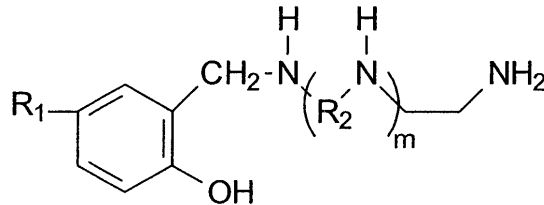
30

【 0 1 8 8 】

【化 2 4】



10



【 0 1 8 9 】

ただし、 R_1 および R_2 は上に記載した通りである。

【 0 1 9 0 】

分散剤の別の部類は、カルボン酸分散剤である。これら「カルボン酸分散剤」の例は米国特許第 3 2 1 9 6 6 6 号明細書に記載されている。

20

【 0 1 9 1 】

アミン分散剤は、比較的高分子量の脂肪族ハロゲン化物とアミン、好ましくはポリアルキレンポリアミンとの反応生成物である。その例は米国特許第 3 5 6 5 8 0 4 号明細書に記載されている。

【 0 1 9 2 】

高分子分散剤は、デシルメタクリレート、ビニルデシルエーテルおよび高分子量オレフィンなどの油可溶性単量体と、極性置換基を含む単量体、例えばアミノアルキルアクリレート又はアクリルアミドおよびポリ-(オキシエチレン)置換アクリレートとの共重合体である。それら高分子分散剤の例は次の米国特許第 3 3 2 9 6 5 8 号及び第 3 7 0 2 3 0 0 号明細書に開示されている。

30

【 0 1 9 3 】

分散剤は、種々の薬剤のいずれかと反応させることにより後処理することもある。これらには、尿素、チオ尿素、ジメルカプトチアジアゾール、二硫化炭素、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、炭化水素置換コハク酸無水物、ニトリル、エポキシド、ホウ素化合物、およびリン化合物がある。

【 0 1 9 4 】

本発明の一態様では、少なくとも一種の無灰分散剤は、後処理した重合体である。後処理工程は、環状カーボネート後処理工程、もしくはホウ酸または同様のホウ素化合物、例えば酸化ホウ素、ハロゲン化ホウ素およびホウ酸のエステルを利用してホウ酸化分散剤を生成させる後処理工程のいずれかである。少なくとも一種の無灰分散剤は、ホウ酸化分散剤またはエチレンカーボネート処理(EC処理)分散剤のいずれかであることが好ましい。より好ましくは、ホウ酸化分散剤はホウ酸化ビスコハク酸イミドであり、エチレンカーボネート処理分散剤はエチレンカーボネート処理ビスコハク酸イミドである。好ましくは少なくとも一種の無灰分散剤は、ホウ酸化分散剤とエチレンカーボネート処理分散剤との混合物である。より好ましくは、ホウ酸化分散剤とエチレンカーボネート処理分散剤との混合物は、ホウ酸化ビスコハク酸イミドとエチレンカーボネート処理ビスコハク酸イミドとの混合物である。

40

【 0 1 9 5 】

50

EC処理分散剤は、分子量が少なくとも1800、好ましくは2000乃至2400のポリブテンから誘導されたポリブテンコハク酸イミドである。本発明のEC処理コハク酸イミドについては米国特許第5334321号明細書に記載されていて、その内容も参照内容として本明細書の記載とする。

【0196】

ホウ酸化分散剤は、分子量が少なくとも1800、好ましくは2000乃至2400のポリブテンから誘導されたポリブテンコハク酸イミドである。本発明のホウ酸化コハク酸イミドについては、米国特許第4652387号及び米国特許第6906011号の明細書に記載されていて、その内容も参照内容として本明細書の記載とする。

【0197】

無灰分散剤（類）は全量のうち約0.1質量%乃至約5.0質量%で本発明に用いることが好ましい。無灰分散剤は、ホウ酸化分散剤またはEC処理分散剤またはそれらの混合物であることが好ましい。約0.1質量%乃至約5.0質量%のホウ酸化分散剤を油性潤滑油添加剤と組み合わせることが好ましく、より好ましくは約1.0質量%乃至約5.0質量%のホウ酸化分散剤、最も好ましくは約1.0質量%乃至約4.0質量%のホウ酸化分散剤を組み合わせる。約0.1質量%乃至約5.0質量%のエチレンカーボネート処理分散剤を油性潤滑油添加剤と組み合わせることが好ましく、より好ましくは約1.0質量%乃至約4.0質量%のエチレンカーボネート処理分散剤を油性潤滑油添加剤と組み合わせ、そして最も好ましくは約2.0質量%乃至約3.0質量%のエチレンカーボネート処理分散剤を油性潤滑油添加剤と組み合わせる。

【0198】

本発明の一態様では、二種類の無灰分散剤（すなわち、ホウ酸化分散剤とエチレンカーボネート処理分散剤）を、油性潤滑油添加剤を製造した同じ容器内で油性潤滑油添加剤と一緒にすることができる。

【0199】

さらに、潤滑油組成物でよく知られている他の添加剤を本発明の潤滑油添加剤組成物に添加して、完成油を完成させてもよい。

【0200】

[その他の添加剤]

以下の添加剤成分は、本発明に好ましく用いることができる成分の幾つかの例である。これら添加剤の例は、本発明を説明するために記されるのであって本発明を限定しようとするものではない：

【0201】

1) 金属清浄剤

硫化又は未硫化アルキル又はアルケニルフェネート、アルキル又はアルケニル芳香族スルホネート、ホウ酸化スルホネート、多ヒドロキシアルキル又はアルケニル芳香族化合物の硫化又は未硫化金属塩、アルキル又はアルケニルヒドロキシ芳香族スルホネート、硫化又は未硫化アルキル又はアルケニルナフテネート、アルカノール酸の金属塩、アルキル又はアルケニル多酸の金属塩、およびそれらの化学的及び物理的混合物。

【0202】

2) 酸化防止剤

酸化防止剤は、鉱油がサービス中に劣化する傾向を低減するものであり、その劣化の証拠は、金属表面のスラッジ及びワニス状堆積物のような酸化生成物、および粘度の増加にある。本発明に使用できる酸化防止剤の例としては、これらに限定されるものではないが、フェノール型（フェノール系）酸化防止剤、例えば4,4'-メチレン-ビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-ビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-ビス(2-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-イソプロピリデン-ビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-ノニルフェノール

)、2,2'-イソブチリデン-ビス(4,6-ジメチルフェノール)、2,2'-5-メチレン-ビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチル-4-エチルフェノール、2,4-ジメチル-6-t-ブチルフェノール、2,6-ジ-t-1-ジメチルアミノ-p-クレゾール、2,6-ジ-t-4-(N,N'-ジメチルアミノメチルフェノール)、4,4'-チオビス(2-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-10-ブチルベンジル)-スルフィド、およびビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)を挙げることができる。ジフェニルアミン型酸化防止剤としては、これらに限定されるものではないが、アルキル化ジフェニルアミン、フェニル-アルファ-ナフチルアミン、およびアルキル化-アルファ-ナフチルアミンを挙げることができる。その他の型の酸化防止剤としては、金属ジチオカルバメート(例えば、亜鉛ジチオカルバメート)、および15-メチレンビス(ジブチルジチオカルバメート)を挙げることができる。

【0203】

3) 耐摩耗性添加剤

その名称が意味するように、これら添加剤は可動金属部品の摩耗を低減する。そのような添加剤の例としては、これらに限定されるものではないが、リン酸エステルおよびチオリン酸エステル及びそれらの塩、カルバメート、エステル、およびモリブデン錯体を挙げることができる。

【0204】

4) さび止め添加剤(さび止め剤)

a) 非イオン性ポリオキシエチレン界面活性剤: ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンソルビトールモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビトールモノオレエート、およびポリエチレングリコールモノオレエート。

b) その他の化合物: ステアリン酸および他の脂肪酸、ジカルボン酸、金属石鹸、脂肪酸アミン塩、重質スルホン酸の金属塩、多価アルコールの部分カルボン酸エステル、およびリン酸エステル。

【0205】

5) 抗乳化剤

アルキルフェノールと酸化エチレンの付加物、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、およびポリオキシエチレンソルビタンエステル。

【0206】

6) 極圧耐摩耗剤(E P / A W 剤)

硫化オレフィン、ジアルキル-1-ジチオリン酸亜鉛(第一級アルキル、第二級アルキルおよびアリール型)、硫化ジフェニル、メチルトリクロロステアレート、塩素化ナフタレン、フルオロアルキルポリシロキサン、ナフテン酸鉛、中和又は部分中和リン酸エステル、ジチオリン酸エステル、および無硫黄リン酸エステル。

【0207】

7) 摩擦緩和剤

脂肪アルコール、脂肪酸(ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸および他の脂肪酸、またはそれらの塩)、アミン、ホウ酸化エステル、他のエステル、リン酸エステル、三及び二炭化水素亜リン酸エステル以外の他の亜リン酸エステル、およびホスホン酸エステル。

【0208】

8) 多機能添加剤

硫化オキシモリブデンジチオカルバメート、硫化オキシモリブデンオルガノリンジチオエート、オキシモリブデンモノグリセリド、オキシモリブデンジエチレートアミド、アミ

10

20

30

40

50

ン - モリブデン錯化合物、および硫黄含有モリブデン錯化合物。

【 0 2 0 9 】

9) 粘度指数向上剤

ポリメタクリレート型重合体、エチレン - プロピレン共重合体、スチレン - イソブレン共重合体、水和スチレン - イソブレン共重合体、ポリイソブチレン、および分散型粘度指数向上剤。

【 0 2 1 0 】

1 0) 流動点降下剤

ポリメチルメタクリレート。

【 0 2 1 1 】

1 1) 消泡剤

アルキルメタクリレート重合体、およびジメチルシリコン重合体。

【 0 2 1 2 】

1 2) 金属不活性化剤

ジサリチリデンプロピレンジアミン、トリアゾール誘導体、メルカプトベンゾチアゾール、チアジアゾール誘導体、およびメルカプトベンズイミダゾール。

【 0 2 1 3 】

1 3) 分散剤

アルケニルコハク酸イミド、他の有機化合物で変性したアルケニルコハク酸イミド、エチレンカーボネートまたはホウ酸による後処理で変性したアルケニルコハク酸イミド、多価アルコールとポリイソブテニルコハク酸無水物のエステル、フェネート - サリチレートおよびそれらの後処理類似物、アルカリ金属又は混合アルカリ金属、アルカリ土類金属のホウ酸塩、水和アルカリ金属ホウ酸塩の分散物、アルカリ土類金属ホウ酸塩の分散物、およびポリアミド無灰分散剤等、またはそのような分散剤の混合物。

【 0 2 1 4 】

[潤滑油組成物]

上述した潤滑油添加剤組成物は一般に、可動部分、例えば内燃機関、ギヤおよび変速機を潤滑するのに十分な量の基油に添加される。一般に本発明の潤滑油組成物は、主要量の潤滑粘度の油と少量の潤滑油添加剤組成物を含んでいる。

【 0 2 1 5 】

本発明の一態様では、ポリコハク酸イミド潤滑油添加剤組成物を主要量の潤滑粘度の油に添加し、それにより潤滑油組成物を生成させることができる。次いで、得られた潤滑油組成物に無灰分散剤のうちの少なくとも一種を添加することができる。あるいは、油性潤滑油添加剤と少なくとも一種の無灰分散剤の組合せを、主要量の潤滑粘度の油に添加する。

【 0 2 1 6 】

用いられる基油は、各種の潤滑粘度の油のいずれであってもよい。そのような組成物に使用される潤滑粘度の基油は、鉱油であっても合成油であってもよい。粘度が 40 で少なくとも 2 . 5 c S t で流動点が 20 未満、好ましくは 0 以下である基油が望ましい。基油は合成原料からでも天然原料からでも誘導することができる。本発明に基油として使用される鉱油としては例えば、パラフィン系、ナフテン系、および通常潤滑油組成物に使用されるその他の油を挙げることができる。合成油としては例えば、炭化水素合成油と合成エステルの両方、および所望の粘度を有するそれらの混合物を挙げることができる。炭化水素合成油としては例えば、エチレンの重合により合成された油、ポリアルファオレフィン又は P A O、または一酸化炭素ガスと水素ガスを用いてフィッシャー・トロプシュ法などの炭化水素合成法により合成された油を挙げることができる。使用できる合成炭化水素油としては、適正な粘度を有するアルファオレフィンの液体重合体が挙げられる。特に有用なものは C₆ - C₁₂ アルファオレフィンの水素化液体オリゴマー、例えば 1 - デセン三量体である。同様に、適正な粘度のアルキルベンゼン、例えばジドデシルベンゼンも使用することができる。使用できる合成エステルとしては、モノカルボン酸およびポリカ

10

20

30

40

50

ルボン酸とモノヒドロキシアルカノールおよびポリオールとのエステルが挙げられる。代表的な例としては、ジドデシルアジペート、ペンタエリトリールテトラカプロエート、ジ - 2 - エチルヘキシルアジペート、およびジラウリルセバケート等がある。モノ及びジカルボン酸とモノ及びジヒドロキシアルカノールとの混合物から合成された複合エステルも使用することができる。鉱油と合成油のブレンドも使用できる。

【0217】

従って、基油は、精製パラフィン型基油、精製ナフテン系基油、または潤滑粘度の合成炭化水素又は非炭化水素油であってよい。また、基油は鉱油と合成油の混合物であってもよい。

【0218】

[本発明の使用方法]

本発明の潤滑油添加剤組成物を主要量の潤滑粘度の油に添加し、それにより潤滑油組成物を製造する。潤滑油組成物をエンジンと接触させて分散性を改善する、特にスス分散性を改善する。従って、本発明は、本発明の潤滑油組成物を用いて内燃機関を作動させることからなる、内燃機関内の分散性、特にスス分散性を改善する方法にも関する。

【0219】

下記の実施例は、本発明の特定の態様を説明するために供されるのであって、決して本発明の範囲を限定するものとみなされるべきではない。

【実施例】

【0220】

[実施例 1] 三元共重合体 P I B S A の製造

数平均分子量 (M_n) が約 2300 でメチルビニリデン含量が約 78% の高メチルビニリデンポリイソブチレン (グリッソパル (Glissopal) 2300 (商品名)、BASF 社製) 2513 グラムを、攪拌器、温度制御器および上部冷却器と受け器を備えた 4 L 反応器に充填した。1 - ヘキサデセン 27.3 グラムも反応器に入れ、そして攪拌した混合物を 150 に加熱した。混合物に窒素 250 s c m / 分を約 1 時間吹き込んで微量の湿気を取り除いた。乾燥後、窒素を 30 s c m / 分の速度で反応器の上部空間に供給した。無水マレイン酸 178.8 グラム、およびジクミルベルオキシド 16.4 グラムの 50% トルエン溶液を、同時に 2 時間かけて反応器に供給した。無水マレイン酸とジクミルベルオキシドの充填を終えた後、反応器の温度を 150 で更に 1.5 時間維持した。反応器を 190 に加熱した。反応器の加熱中に圧力を徐々に下げて、反応器の温度が 180 に到達した時点で 20 mm H g にした。温度を 190 で圧力を 20 mm H g で 1 時間保持し、その間に凝縮液 15 グラムを収集した。生成物を冷却して、共重合体 (i) を 2693 グラムの収量で得た。

【0221】

[実施例 2 - X C 1573] 油溶性潤滑油添加剤の製造

実施例 1 に従って製造した三元共重合体 P I B S A 3700 グラムを、窒素でパージしながら反応器に充填し、そして 140 の温度に加熱した。充填した重合体を減圧下に 45 - 60 分間置いた。同じ反応器に希釈油 778.7 グラムを充填した。同じ反応器に、N - フェニルフェニレンジアミン (N - P P D A) 62.8 グラムを窒素パージしながら充填した。ポリエチレンオキシドジアミン (P E O D A、およその数平均分子量 1000) 568.0 グラムを、同じ反応器に窒素パージしながら緩やかに充填した。反応器を窒素パージ下で 150 に加熱した。反応器を減圧下に 1.5 時間置いて余分な水を取り除いた。無水物に対する N - P P D A の充填モル比は 0.20 であった。無水物に対する P E O D A の充填モル比は 0.33 であった。

【0222】

[実施例 3 - X C 1588] 油溶性潤滑油添加剤の製造

実施例 1 に従って製造した三元共重合体 P I B S A 4017 グラムを、窒素でパージしながら反応器に充填し、そして 140 の温度に加熱した。充填した重合体を減圧下に 45 - 60 分間置いた。同じ反応器に希釈油 1034.8 グラムを充填した。同じ反応器に

、N-フェニルフェニレンジアミン(N-P P D A) 78.4グラムを窒素パージしながら充填した。ポリエチレンオキシドジアミン(P E O D A、およその数平均分子量1000) 829.0グラムを、同じ反応器に窒素パージしながら緩やかに充填した。反応器を窒素パージ下で150℃に加熱した。反応器を減圧下に1.5時間置いて余分な水を取り除いた。無水物に対するN-P P D Aの充填モル比は0.23であった。無水物に対するP E O D Aの充填モル比は0.38であった。

【0223】

[試料1] 潤滑油組成物の製造

ステンレス鋼製容器内で、実施例2で製造した潤滑油添加剤1.5質量%を、ホウ酸化ビスコハク酸イミド2.0質量%〔1)ポリイソブテン(P I B) 1300g/モルを無水マレイン酸と反応させて、ポリイソブテニルコハク酸無水物(P I B S A)を生成させ、2)P I B S Aをテトラエチレンペンタアミン(T E P A)または重質ポリアミン(H P A)などのポリアミンと反応させて、ビスコハク酸イミドを生成させ、そして3)ホウ酸をビスコハク酸イミドと反応させることにより製造した〕と一緒にした。同じ容器にエチレンカーボネート処理ビスコハク酸イミド1.0質量%も加えた。エチレンカーボネート処理ビスコハク酸イミドは、1)P I B 2300g/モルを無水マレイン酸と反応させてP I B S Aを生成させ、2)P I B S Aをテトラエチレンペンタアミン(T E P A)または重質ポリアミン(H P A)などのポリアミンと反応させて、ビスコハク酸イミドを生成させ、そして3)エチレンカーボネートをビスコハク酸イミドと反応させることにより製造した。同じ容器に、0.20質量%の腐食防止剤、0.20質量%のモリブデン錯体、2.20質量%のフェネート、0.59質量%のスルホネート、0.50質量%の酸化防止剤、0.50質量%の酸化防止剤、1.66質量%のジチオリン酸亜鉛、0.02質量%の消泡剤、7.6質量%の粘度指数向上剤を加えた。同じ容器内で、ブレンドした添加剤パッケージを67質量%の2種基油と33質量%の1種基油とからなる基材油の混合物に添加して、本発明の潤滑油組成物とした。

【0224】

[試料2～7] 潤滑油組成物の製造

試料2～7では、E C処理ビスコハク酸イミド、ホウ酸化ビスコハク酸イミドおよび/または実施例2の濃度を変えたが、一方、試料1のそれ以外の添加剤の数値は一定に保った。第1表に、試料1～7の結果を詳しく記す。

【0225】

[試料8～12] 潤滑油組成物の製造

試料8～12では、E C処理ビスコハク酸イミド、ホウ酸化ビスコハク酸イミドおよび/または実施例3の濃度を変えた。実施例2は試料8～12から省き、そしてその他全ての添加剤の濃度は試料1と同一であった。第1表に、試料8～12の結果を詳しく記す。

【0226】

[比較試料A～E] 潤滑油組成物の製造

比較試料A～Eでは、実施例2及び3を配合物から省き、そしてE C処理ビスコハク酸イミドおよび/またはホウ酸化ビスコハク酸イミドの濃度を変えたが、一方、試料1のそれ以外の添加剤の数値は一定に保った。第1表に、比較試料A～Eの結果を詳しく記す。

【0227】

【表 1】

第 1 表

試料	実施例 2 (wt%)	実施例 3 (wt%)	EC-B S (wt%)	B-B S (wt%)	C I (wt%)	M C (wt%)	フェネート (wt%)	スルホネート (wt%)	A O (wt%)	Z D D P (wt%)	F I (wt%)	V I I (wt%)	S T B T 結果
1	0.75	0	0.52	1.14	0.20	0.20	2.20	0.59	0.50	1.66	0.02	7.6	44.2
2	0.75	0	0.52	0.57	0.20	0.20	2.20	0.59	0.50	1.66	0.02	7.6	41.0
3	0.75	0	1.04	0.57	0.20	0.20	2.20	0.59	0.50	1.66	0.02	7.6	42.4
4	0.75	0	1.56	0.57	0.20	0.20	2.20	0.59	0.50	1.66	0.02	7.6	40.8
5	1.5	0	0.52	0.57	0.20	0.20	2.20	0.59	0.50	1.66	0.02	7.6	42.4
6	1.5	0	1.04	0.57	0.20	0.20	2.20	0.59	0.50	1.66	0.02	7.6	45.5
7	1.5	0	1.56	0.57	0.20	0.20	2.20	0.59	0.50	1.66	0.02	7.6	42.6
8	0	0.75	0.52	0.57	0.20	0.20	2.20	0.59	0.50	1.66	0.02	7.6	42.2
9	0	0.75	1.04	0.57	0.20	0.20	2.20	0.59	0.50	1.66	0.02	7.6	41.2
10	0	2.5	0.52	0.57	0.20	0.20	2.20	0.59	0.50	1.66	0.02	7.6	42.4
11	0	1.5	0.52	0.57	0.20	0.20	2.20	0.59	0.50	1.66	0.02	7.6	43.2
12	0	1.5	1.04	0.57	0.20	0.20	2.20	0.59	0.50	1.66	0.02	7.6	43.1
A	0	0	0.52	0.57	0.20	0.20	2.20	0.59	0.50	1.66	0.02	7.6	55.3
B	0	0	1.04	0.57	0.20	0.20	2.20	0.59	0.50	1.66	0.02	7.6	46.8
C	0	0	1.56	0.57	0.20	0.20	2.20	0.59	0.50	1.66	0.02	7.6	43.7
D	0	0	0.52	1.14	0.20	0.20	2.20	0.59	0.50	1.66	0.02	7.6	52.6
E	0	0	1.04	1.14	0.20	0.20	2.20	0.59	0.50	1.66	0.02	7.6	47.0

EC-B S:エチルカーボネートビスコハク酸イミド、B-B S:α酸化ビスコハク酸イミド、C I:腐食防止剤、M C:モリブデン錯体、A O:酸化防止剤、Z D D P:ジアルキルジチオリン酸亜鉛、F I:消泡剤、V I I:粘度指数向上剤、S T B T:双増粘台上試験(粘度増加)°-セトを表す)

【0228】

[実施例 4 - X C 1 5 7 1] 油溶性潤滑油添加剤の製造

10

20

30

40

50

実施例 1 に従って製造した三元共重合体 P I B S A 3 7 0 0 グラムを、窒素でパージしながら反応器に充填し、そして 1 4 0 の温度に加熱した。充填した重合体を減圧下に 4 5 - 6 0 分間置いた。同じ反応器に希釈油 7 7 8 . 7 グラムを充填した。同じ反応器に、N - フェニルフェニレンジアミン (N - P P D A) 6 2 . 8 グラムを窒素パージしながら充填した。ポリエチレンオキシドジアミン (P E O D A 、およその数平均分子量 1 0 0 0) 5 6 8 . 0 グラムを、同じ反応器に窒素パージしながら緩やかに充填した。反応器を窒素パージ下で 1 5 0 に加熱した。反応器を減圧下に 1 . 5 時間置いて余分な水を取り除いた。無水物に対する N - P P D A の充填モル比は 0 . 2 0 であった。無水物に対する P E O D A の充填モル比は 0 . 3 3 であった。

【 0 2 2 9 】

10

[試料 1 3] 潤滑油組成物の製造

ステンレス鋼製容器内で、実施例 4 で製造した潤滑油添加剤 5 . 0 質量%を仕上処理して完全配合油とした。完全配合油は、0 . 2 0 質量%の腐食防止剤、0 . 2 0 質量%のモリブデン錯体、0 . 2 0 質量%の摩擦緩和剤、2 . 9 5 質量%のフェネート系清浄剤、0 . 5 9 質量%のスルホネート系清浄剤、0 . 2 7 質量%の高過塩基性カルシウムスルホネート、0 . 4 0 質量%の酸化防止剤、1 . 8 9 質量%のジチオリン酸亜鉛、0 . 0 2 質量%の消泡剤、0 . 2 0 質量%の流動点降下剤、および 6 . 6 質量%の粘度指数向上剤を含んでいた。同じ容器内で、ブレンドした添加剤パッケージを 6 7 質量%の 2 種基油と 3 3 質量%の 1 種基油とからなる基材油の混合物に添加して、本発明の潤滑油組成物とした。第 2 表に、試料 1 3 の配合物と結果を列挙する。

20

【 0 2 3 0 】

[試料 1 4 ~ 1 5] 潤滑油組成物の製造

試料 1 4 ~ 1 5 では、E C 処理ビスコハク酸イミドの濃度を変えたが、一方、実施例 4 を 3 . 0 質量%で充填したこと以外は試料 1 3 のそれ以外の添加剤の数値は一定に保った。第 2 表に、試料 1 4 ~ 1 5 の配合物と結果を列挙する。

【 0 2 3 1 】

[比較試料 F ~ J] 潤滑油組成物の製造

比較試料 F ~ J では、E C 処理ビスコハク酸イミドの濃度を変えたが、一方、実施例 4 を配合物から省いたこと以外は試料 1 3 のそれ以外の添加剤の数値は一定に保った。第 2 表に、比較試料 F ~ J の配合物と結果を列挙する。

30

【 0 2 3 2 】

第 2 表

試料	実施例 4 (wt%)	EC-B S (wt%)	CI (wt%)	MC (wt%)	FM (wt%)	PPD (wt%)	フエネー ト (wt%)	スルネー ト (wt%)	HOB (wt%)	AO (wt%)	ZDDP (wt%)	FI (wt%)	VII (wt%)	STBT 結果
13	2.5	0.52	0.20	0.20	0.20	0.20	2.95	0.59	0.27	0.4	1.89	0.02	6.6	105.3
14	1.5	1.04	0.20	0.20	0.20	0.20	2.95	0.59	0.27	0.4	1.89	0.02	6.6	101.8
15	1.5	1.56	0.20	0.20	0.20	0.20	2.95	0.59	0.27	0.4	1.89	0.02	6.6	97.2
F	0	0.0	0.20	0.20	0.20	0.20	2.95	0.59	0.27	0.4	1.89	0.02	6.6	TVTM
G	0	0.52	0.20	0.20	0.20	0.20	2.95	0.59	0.27	0.4	1.89	0.02	6.6	TVTM
H	0	1.04	0.20	0.20	0.20	0.20	2.95	0.59	0.27	0.4	1.89	0.02	6.6	TVTM
I	0	1.56	0.20	0.20	0.20	0.20	2.95	0.59	0.27	0.4	1.89	0.02	6.6	TVTM
J	0	2.08	0.20	0.20	0.20	0.20	2.95	0.59	0.27	0.4	1.89	0.02	6.6	TVTM

EC-B S:エチルカーボネートビス(2-エチルヘキシル)酸イミド、CI:腐食防止剤、MC:エポキシ樹脂、FM:摩擦緩和剤、PPD:流動点降下剤、
HOB:HOBカルシウムスルネート、AO:酸化防止剤、ZDDP:ジアルキルジチオリン酸亜鉛、FI:消泡剤、VII:粘度指数向上剤、
STBT:ス増粘台上試験(粘度増加)¹°-セトを表す)、TVTM:粘性が高過ぎて測定不能(粘度増加>200%)

[粘度増加パーセント - 結果]

試料 1 ~ 15 は、本発明の潤滑油添加剤組成物の例示であるが、それらについてスス増粘台上試験を使用して粘度増加パーセントの評価を行った。試験では、配合物がススの代用品であるカーボンブラックを分散して、その添加により生じた粘度増加を抑制する能力を測定する。スス増粘台上試験を使用して、新油の粘度をセンチストークスで測定する。次に、新油をバルカン(Vulcan)XC72Rカーボンブラック(キャボット・ケミカル(Cabot Chemical Co.)社より供給)4質量%で処理して、バルカンXC72Rカーボンブラックおよそ4グラムと新油(試験油)96グラムを含む混合物を形成する。カーボンブラックを含む試験油を撈拌しないで、周囲条件下で16時間浸透させる。次いで、試験油を高速ティッシュ・ホモジナイザを用いて60秒間均質化して、カーボンブラックを新油に完全に混合する。次に、得られたカーボンブラックを含む試験油を100で30分間ガス抜きする。カーボンブラックを含む油の粘度を当該分野でよく知られた方法に従って測定する。粘度増加パーセントを下記式に従って算出する：

【0234】

$$\text{粘度増加\%} = [(v_{is_{cbo}} - v_{is_{fo}}) / (v_{is_{fo}}) \times 100]$$

ただし、 $v_{is_{cbo}}$ ：カーボンブラック油の粘度

$v_{is_{fo}}$ ：新油の粘度

【0235】

スス増粘台上試験を使用して、配合油中の試料 1 ~ 15 の添加剤組成物について算出した粘度増加パーセントを、本発明の潤滑油添加剤組成物を含まない配合油(試料 A ~ J 参照)と比較した。

【0236】

第1表及び第2表に、本発明の試料および比較試料についてのスス増粘台上試験の結果をまとめて示す。

【0237】

スス増粘台上試験の結果は、少なくとも一種の後処理ビスコハク酸イミドと共に本発明の潤滑油添加剤組成物を使用した粘度増加パーセントが、本発明の潤滑油添加剤組成物を含まない潤滑剤配合物の粘度増加パーセントよりも低かったことを示している。本発明の潤滑油添加剤を用いないで一種類の後処理ビスコハク酸イミドだけを使用したとき、粘度増加パーセントは特に高かった。第2表に示したように、後処理ビスコハク酸イミド(すなわち、エチレンカーボネート処理ビスコハク酸イミド)だけで仕上処理したそれら完全配合油は、あまりに粘性が高過ぎて台上試験で測定できなかった。これらの試験結果は、本発明の潤滑油添加剤組成物が良好な分散性を有することを明示している。

【0238】

本発明の真意および範囲から逸脱することなく本発明の変更や変形を行うことが可能であるが、添付した特許請求の範囲に示したような制限しか課されないことを理解されたい。

。

10

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
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
C 1 0 N 60/00	(2006.01)	C 1 0 N 60:00
C 1 0 N 70/00	(2006.01)	C 1 0 N 70:00

(72)発明者 ウィレム・ヴァン・ダム
アメリカ合衆国、カリフォルニア州 9 4 9 4 7、ノバート、パロミノ・サークル 1 5

審査官 坂井 哲也

(56)参考文献 特開平 1 1 - 3 0 2 3 2 2 (J P , A)
特表 2 0 0 3 - 5 1 4 0 8 1 (J P , A)
特開平 0 7 - 1 5 0 1 6 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 1 0 M 1 0 1 / 0 0 - 1 7 7 / 0 0