

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-99808

(P2019-99808A)

(43) 公開日 令和1年6月24日(2019.6.24)

| | | | | |
|-----------------------|------------------|----------------|---|-------------|
| (51) Int.Cl. | | F I | | テーマコード (参考) |
| C 1 O M 149/14 | (2006.01) | C 1 O M 149/14 | | 4 H 1 O 4 |
| C 1 O N 30/00 | (2006.01) | C 1 O N 30:00 | Z | |
| C 1 O N 40/25 | (2006.01) | C 1 O N 40:25 | | |

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L 外国語出願 (全 20 頁)

| | | | |
|--------------|------------------------------|----------|----------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2018-223224 (P2018-223224) | (71) 出願人 | 500010875 |
| (22) 出願日 | 平成30年11月29日 (2018.11.29) | | インフィニウム インターナショナル |
| (31) 優先権主張番号 | 17204465.3 | | リミテッド |
| (32) 優先日 | 平成29年11月29日 (2017.11.29) | | イギリス オックスフォードシャー オー |
| (33) 優先権主張国 | 欧州特許庁 (EP) | | 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 | 100094569 |
| | | | 弁理士 田中 伸一郎 |
| | | (74) 代理人 | 100088694 |
| | | | 弁理士 弟子丸 健 |
| | | (74) 代理人 | 100103610 |
| | | | 弁理士 ▲吉▼田 和彦 |
| | | (74) 代理人 | 100084663 |
| | | | 弁理士 箱田 篤 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 潤滑油用の添加剤

(57) 【要約】

【課題】本発明は、火花点火式または圧縮点火式内燃機関のクランクケースを潤滑処理するための潤滑油組成物において使用する、ポリマー系添加剤に関するものであり、これは、潤滑油に摩擦低減特性を与える。

【解決手段】潤滑油組成物であって、該組成物は、その質量を基準として少なくとも50質量%の潤滑粘度を持つオイルおよび該組成物の質量を基準として0.01~25質量%の、以下の式で表される繰返し単位を持つ油溶性のポリ(2-オキサジン)ポリマーを含む：



そこで、繰返し単位数(n)は、4と500との間の整数であり、

そこで、該ポリマーは、無機または有機求核性重合停止基(t)、および一繰返し単位のN原子に連結された開始剤基(i)を担持し、該開始剤基(i)は線状、分岐または環状ヒドロカルビル部分の重合を開始するのに有効であり、および

そこで、R¹は、1-50個の炭素原子を持ち、幾つかまたは全ては12-50個の炭素原子を持つ線状、分岐または環状ヒドロカルビル基、あるいは50個を超える炭素原子を持つ少なくとも一つのマクロモノマー系ヒドロカルビル基の内の唯一つまたはその混合物を含む。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

潤滑油組成物であって、該組成物の質量を基準として少なくとも50質量%の潤滑粘度を持つオイルおよび該組成物の質量を基準として0.01~25質量%の、以下の式で表される繰返し単位を持つ油溶性ポリ(2-オキサジン)ポリマーを含み：

【化 1】



そこで、繰返し単位数(n)は、4と500との間の整数であり、

そこで、該ポリマーは、無機または有機求核性重合停止基(t)、および一繰返し単位のN原子に連結された開始剤基(i)を担持し、該開始剤基(i)は線状、分岐または環状ヒドロカルビル部分の重合を開始するのに有効であり、および

そこで、R¹は、1-50個の炭素原子を持ち、幾つかまたは全ては12-50個の炭素原子を持つ線状、分岐または環状ヒドロカルビル基、あるいは50個を超える炭素原子を持つ少なくとも一つのマクロモノマー系ヒドロカルビル基の内の唯一つまたはその混合物を含む、前記潤滑油組成物。

【請求項 2】

R¹が、1~36個の炭素原子を含み、但し該基R¹の内の幾つかまたは全ては12~36個の炭素原子を含むことを条件とする、請求項1記載の潤滑組成物。

【請求項 3】

nが4と400との間にある、請求項1または請求項2記載の潤滑組成物。

【請求項 4】

nが10と300との間、例えば25と300との間にある、請求項1~3の何れか1項に記載の潤滑組成物。

【請求項 5】

前記ポリマー内の前記基R¹の総数の少なくとも5%が、8個と20個との間の炭素原子、好ましくは15個と20個との間の炭素原子を持つ不飽和ヒドロカルビル基を含む、請求項1~4の何れか1項に記載の潤滑組成物。

【請求項 6】

前記ポリマー内の前記基R¹の総数の少なくとも5%が、17個の炭素原子を持つ不飽和ヒドロカルビル基を含む、請求項1~5の何れか1項に記載の潤滑組成物。

【請求項 7】

基R¹が、一不飽和、二不飽和または三不飽和C₁₇アルケニル基の混合物を含み、該混合物が、専ら一不飽和および二不飽和C₁₇アルケニル基において優勢である、請求項1~6の何れか1項に記載の潤滑組成物。

【請求項 8】

基R¹が、トール油脂肪酸および菜種油脂肪酸等の天然脂肪酸から得られる、請求項1~7の何れか1項に記載の潤滑組成物。

【請求項 9】

前記ポリマーがコポリマーである、請求項1~8の何れか1項に記載の潤滑組成物。

【請求項 10】

前記ポリマーが、3個以上のアームを持つスター構造、および550~600,000g/Mの範囲の線状で狭いポリ(メチルメタクリレート)標準物質に関連して、ゲル浸透クロマトグラフィーにより測定したものとして、5,000~500,000g/Mという数平均分子量を持つ、請求項1~9の何れか1項に記載の潤滑組成物。

【請求項 11】

1種以上のリン-含有化合物；酸化抑制剤または酸化防止剤；分散剤；金属-含有洗浄剤；摩耗防止剤；摩擦調整剤；および粘度調整剤から選択される、前記油溶性ポリ(2-オキサジン)ポリマーとは異なる、1種以上の補助添加剤を含む、請求項1~10の何れか1項に記載の潤滑組成物。

10

20

30

40

50

【請求項 1 2】

前記組成物の質量を基準として少なくとも60質量%、例えば70質量%以上の潤滑粘度を持つオイルを含む、請求項1～11の何れか1項に記載の潤滑組成物。

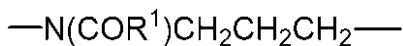
【請求項 1 3】

内燃機関のクランクケースを潤滑する方法であって、該機関を作動させる工程および該クランクケースを、請求項1～12の何れか1項に記載の潤滑油組成物で潤滑処理する工程を含む、前記方法。

【請求項 1 4】

内燃機関の作動中に、摩擦低減特性を持つ潤滑油組成物を供給するための、該機関用の該潤滑油組成物における、以下の式で表される繰返し単位を持つ油溶性ポリ(2-オキサジン)添加剤の使用：

【化 2】



そこで、繰返し単位数(n)は4と500との間の整数であり、

そこで、該ポリマーは、無機または有機求核性重合停止基(t)、および一繰返し単位のN原子に連結された開始剤基(i)を担持し、該開始剤基(i)は線状、分岐または環状ヒドロカルビル部分の重合を開始するのに有効であり；およびそこで、R¹は、1-50個の炭素原子を持ち、幾つかまたは全ては12-50個の炭素原子を持つ線状、分岐または環状ヒドロカルビル基、あるいは50個を超える炭素原子を持つ少なくとも一つのマクロモノマー系ヒドロカルビル基の内の唯一つまたはその混合物を含む。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、火花点火式または圧縮点火式内燃機関のクランクケースを潤滑処理するのに適した潤滑油組成物(潤滑油)において使用するためのポリマー系添加剤に関するものである。更に特定のには、該添加剤はポリ(2-オキサジン)であり、これらは、潤滑油に摩擦低減特性を与える。同様に、該添加剤は、潤滑油の粘度に悪影響を及ぼすことはない。

【背景技術】

【0002】

ガソリンおよびディーゼルエンジンに係る燃費の改善に大きな関心が寄せられている。これは、上記潤滑性エンジンオイルを通して、バルク流体による摩擦的な寄与の低減(そのオイルの粘度を下げることにより)または摩擦調整性添加剤を含めることによる接触部品の摩擦改善の何れかにより行うことができる。

従って、低粘性オイル内で低摩擦特性を持つ添加剤に関心が寄せられている。

分散性粘度調節性(DVM)添加剤は、摩擦の改善をもたらすことが知られている。ポリマー技術に基く、当技術において公知の例は、オレフィンコポリマー(OCP)およびメタクリレートコポリマーである。特に超低粘性の潤滑流体、例えば0W-8、0W-16、0W-20を必要とする用途における、このような添加物に係る一つの問題は、その高い増粘効率である。

ポリオキサジンは、当技術において、例えばMacromolecules, 2011, 44, 4320-4325によって公知である。US 4,001,147は、特定のポリオキサジンを、水性廃棄物流からフェノール系化合物を取除くのに有用なものとして記載している。

【発明の概要】

【0003】

第一の局面において、本発明は潤滑油組成物を提供するものであり、該組成物は、該組成物の質量を基準として少なくとも50質量%の潤滑粘度を持つオイルおよび該組成物の質量を基準として0.01～25質量%の、以下の式で表される繰返し単位を持つ油溶性ポリ(2-オキサジン)ポリマーを含み：

10

20

30

40

【化 1】



【0004】

そこで、繰返し単位数(n)は4と500との間の整数であり、

そこで、該ポリマーは、無機または有機求核性重合停止基(t)、および一繰返し単位のN原子に連結された開始剤基(i)を担持し、該開始剤基(i)は線状、分岐または環状ヒドロカルビル部分の重合を開始するのに有効であり、および

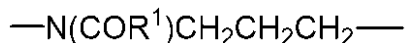
そこで、R¹は、1-50個の炭素原子を持ち、幾つかまたは全ては12-50個の炭素原子を持つ線状、分岐または環状ヒドロカルビル基、あるいは50個を超える炭素原子を持つ少なくとも一つのマクロモノマー系ヒドロカルビル基の内の唯一つまたはその混合物を含む。

第二の局面において、本発明は、内燃機関のクランクケースを潤滑処理する方法を提供するものであり、該方法は、該機関を作動させる工程および該クランクケースを、クランクケース用潤滑油の形状にある、本発明の上記第一の局面に係る潤滑油組成物で潤滑処理する工程を含む。

【0005】

第三の局面において、本発明は、内燃機関の作動中に、摩擦低減特性を持つ内燃機関用の潤滑油組成物を供給するための、該機関用の潤滑油組成物における、以下の式で表される繰返し単位を持つ油溶性ポリ(2-オキサジン)添加剤の使用を提供するものである：

【化 2】



【0006】

そこで、繰返し単位数(n)は4と500との間の整数であり、

そこで、該ポリマーは、無機または有機求核性重合停止基(t)、および一繰返し単位のN原子に連結された開始剤基(i)を担持し、該開始剤基(i)は線状、分岐または環状ヒドロカルビル部分の重合を開始するのに有効であり；およびそこでR¹は、1-50個の炭素原子を有し、幾つかまたは全ては12-50個の炭素原子を持つ線状、分岐または環状ヒドロカルビル基、あるいは50個を超える炭素原子を持つ少なくとも一つのマクロモノマー系ヒドロカルビル基の内の唯一つまたはその混合物を含む。

本発明の上記ポリ(2-オキサジン)は、2-オキサジンのリビングカチオン開環重合によって製造でき、またホモポリマー、スターポリマーまたはブロックコポリマーの形状で製造し得る。

上記ホモポリマーおよびスターポリマーの一般的製法は、一つのポリマーリムを与えるための(ホモポリマーにおける如く)、または中央源(central source)から複数(例えば、4つ)のポリマーリムを与えるための(スターポリマーにおける如く)開始剤を用いて、2-置換オキサジンを重合する工程を含む。

上記ブロックコポリマーの一般的製造法は、先ず2-置換-2-オキサジンモノマーを、第一のポリマーブロックを製造するための開始剤を用いて重合する工程、および次に第二の2-置換-2-オキサジンモノマーと共に重合して、第二のポリマーブロックを製造する工程を含む。必要ならば、更なるブロックを与えることも可能である。

これら方法の例は、本明細書において与えられるであろう。

【発明を実施するための形態】

【0007】

定義

本明細書において、以下の用語および表現は、もしも使用される場合には、以下において与えられる意味を持つ：

「有効成分(active ingredients)」または「(a.i.)」は、希釈剤または溶媒ではない添加剤物質を意味する；

「含む(comprising)」またはあらゆる同語源の用語は、述べられた特徴、段階、または

10

20

30

40

50

整数または成分の存在を特定するが、1種以上のその他の特徴、段階、整数、成分またはこれらの集団の存在または付加を妨げるものではない。「からなる(consists of)」または「から本質的になる(consists essentially of)」という表現または同語源の表現は、「含む(comprises)」またはあらゆる同語源の用語の範囲内に含めることができる。該表現「から本質的になる」とは、物質が適用される上記組成物の特徴に実質的に影響を及ぼすことのない、該物質を含めることを可能とする。該表現「からなる」または同語源の表現は、単に、該表現が関連している、上記述べられた特徴、段階、整数、成分またはその集団が存在することのみを意味している；

「ヒドロカルビル(hydrocarbyl)」とは、ある化合物の化学基を意味し、該化学基は、水素および炭素を含み、かつ該化合物の残部に、一炭素原子を介して直接結合している。該基は、1以上の、炭素および水素以外の原子(「ヘテロ原子(hetero atoms)」)を含むことができるが、これらが、該基の本質的にヒドロカルビルの特性に影響を及ぼさないことを条件とする。当業者は適切な基(例えば、ハロ、特にクロロおよびフルオロ、アミノ、アルコキシル、メルカプト、アルキルメルカプト、ニトロ、ニトロソ、スルホキシ等)を認識しているであろう。該基は不飽和であり得、および/またはポリマー系であっても良い。好ましくは、該ヒドロカルビル基は、水素および炭素原子から本質的になっている。より好ましくは、該ヒドロカルビル基は、水素および炭素原子からなっており、またそれ故に炭化水素基である。好ましくは、該ヒドロカルビル基は、脂肪族ヒドロカルビル基、例えばアルキル基である。

【0008】

本明細書において使用される「油性(oil-soluble)」または「オイル-分散性(oil-dispersible)」または同語源の用語は、上記化合物または添加剤が、あらゆる割合で、上記オイルに対して可溶性、溶解性、混和性であり、または懸濁され得ることを、必ずしも表すものではない。しかし、これらのことは、該化合物または添加剤が、例えば、オイルが使用されている環境内で、これらの意図された効果を発揮するのに十分な程度まで、該オイルに対して可溶性または安定的に分散し得ることを、確かに意味している。その上、その他の添加剤の追加の組入れは、必要ならば、特別な添加剤のより高レベルでの組入れをも可能とするかもしれない；

ある添加剤に関連する「無灰(ashless)」とは、該添加剤が金属を含まないことを意味する；

ある添加剤に関連する「灰分-含有(ash-containing)」とは、該添加剤が金属を含有することを意味する；

「大量(major amount)」とは、ある組成物または混合物の内の50質量%を超えることを意味する；

「少量(minor amount)」とは、ある組成物または混合物の内の50質量%またはそれ未満を意味する；

ある添加剤に関連する「有効量(effective amount)」とは、上記組成物(例えば、添加剤濃縮物)中のこのような添加剤の、所望の技術的な効果を与える、および該効果を与えるのに効果的な量を意味する；

「ppm」とは、上記組成物の全質量を基準とする、質量百万分率を意味する；

ある組成物または添加剤成分の「金属含有率(metal content)」、例えば上記添加剤濃縮物のモリブデン含有率または全金属含有率(即ち、全ての個々の金属含有率の総和)は、ASTM D5185により測定される；

ある添加剤成分またはある組成物に関連する「TBN」は、ASTM D2896により測定されるような、全塩基価(mg KOH/g)を意味する；

【0009】

「KV₁₀₀」は、ASTM D445により測定されるような、100 における動粘度を意味する；

HTHSは、CEC-L-36-A-90により測定されるような、150 における高温高剪断(High Temperature High Shear)を意味する；

「リン含有率」は、ASTM D5185により測定される；

「硫黄含有率」は、ASTM D2622により測定される；

「硫酸灰分含有率」は、ASTM D874により測定される；

M_n は、550～600,000g/Mという範囲の、線状で狭いポリ(メチルメタクリレート)標準物質との関連で、ゲル浸透クロマトグラフィー(Gel Permeation Chromatography)によって測定されるような数平均分子量を意味する；

M_w は、550～600,000g/Mという範囲の、線状で狭いポリ(メチルメタクリレート)標準物質との関連で、ゲル浸透クロマトグラフィーによって測定されるような重量平均分子量を意味する；

「分散度(dispersity)」とは、 M_w/M_n (Dによって示される)を意味する。

同様に、使用される必須の、並びに最適なおよび慣習的な様々な成分は、配合、保存および使用条件の下で反応する可能性があること、また本発明が、同様にあらゆるこのような反応により得ることのできるまたは得られる生成物(1または複数)をも提供するものであることも理解されるであろう。

更に、ここにおいて記載された質、範囲または比の任意の上限および下限は、独立に組合せることができるものと理解される。

【0010】

ポリ(2-オキサジン)

本発明の上記ポリ(2-オキサジン)はホモポリマー、即ち一つの型の繰返し単位のみを含むポリマーであり得、あるいはこれらはコポリマー、即ち2種以上のモノマーから誘導されるポリマーであり得る。

コポリマーの例として、例えばベルヌーイ統計(Bernoullian statistics)またはマルコフ統計(Markovian statistics)等の公知の統計的規則に従う重合によって形成される統計ポリマーを挙げることができる。統計ポリマーであって、そのポリマー鎖内の任意の特定の部分において特定の型のモノマー残基を見出す確率が、周囲のモノマーの型とは独立であるものは、ランダムコポリマーと呼ぶことができる。統計およびランダムコポリマーは、例えば交互コポリマー、周期コポリマーおよびブロックコポリマー等のより規則性の高いポリマー型とは区別することができる。

ブロックコポリマー、即ち2種以上のポリマー(例えば、ホモポリマー)のサブユニットが、共有結合によって結合されている(例えば、ジ-またはトリ-ブロックの如き)コポリマーは、本発明の観点から注目に値する。

同様に注目に値するものは、分岐したおよび多分岐したポリマー、特にスターポリマーであり、そこにおいては数個(3個以上)の線状ポリマー鎖(または「アーム」)が、中央部コアに対して共有結合により結合している。

ポリ(2-オキサジン)およびその製造は、上述の[背景技術]と題する欄において論じられている。その製造において、任意のカチオン性の種は、2-オキサジンの重合を開始することができる。その例は、 H^+ (HClまたはその他の酸由来の)； R^+ (例えば、RIまたはRBr等のハロゲン化アルキル由来の)；および金属カチオンおよび塩(例えば、 Zr^{4+})を含む。任意の求核性の種が、該重合の停止を可能とする(例えば、大気の水を由来とする OH^- 、 OTs^- (トシレート)、 H_2NR 、 HSR)。その他の適切な開始剤基(i)および停止基(t)は、当業者には公知であろう。

【0011】

好ましい開始剤基(i)は H^+ ；カチオン性アルキルラジカル、例えば Me^+ 、プロピルおよびより高級の類似体；カチオン性アルケニルラジカル、例えばプロペニル $^+$ およびより高級の類似体；カチオン性アルキレニルラジカル、例えばプロパルギル $^+$ およびより高級な類似体；金属カチオンおよび他の無機カチオンを含む。開始剤基(i)として特に好ましいものは、カチオン性アルキル、アルケニルまたはアルキレニルラジカル、特に Me^+ である。

好ましい停止基(t)は、 OTs^- (トシレート)および OH^- を含む。

特に好ましい一態様において、上記ポリ(2-オキサジン)は、上記開始剤基(i)および上記停止基(t)が、同一の分子からもたらされるように、メチルトシレートまたはプロパルギルトシレートの存在下で製造される。

10

20

30

40

50

好ましくは、 n は4と400との間、好ましくは10と400との間、より好ましくは10と300との間にあり、例えば25～300である。

一般的に、より高い重合度が好ましいが、 n に関する好ましい上限は500であり得る。同様に、 R^1 におけるヘテロ原子(例えば、N、O、S、P、B、Si、F、Cl、Br、I)の存在も好ましいことであり得る。上で論じたように、 R^1 に対して用いられた場合の「ヒドロカルビル」という用語は、限られた数のヘテロ原子の存在を許容し、またそれ故に炭素および水素原子のみを含む基に限定されるものではない。

スター構造が必要とされる場合、上記ポリマー物質は、a) 多官能性開始剤の使用；b) 架橋；またはc) 多官能性ターミネータ(terminator)の使用またはカップリング(coupling)によって製造し得る。

一態様において、上記ポリマーは3つ以上のアームを備えたスター構造および5,000～500,000g/Mという数平均分子量を持ち、 R^1 は少なくとも一つのアームにおいて12～50個の炭素原子を持つ少なくとも幾つかの基を含み、また n は10～500の整数である。

本明細書において、分子量は、550～600,000g/Mという範囲の、線状で狭いポリ(メチルメタクリレート)標準物質との関連で、ゲル浸透クロマトグラフィーによって測定される如きものである。

【0012】

R^1 がマクロモノマー系のヒドロカルビル基である場合、これは

a) R^1 プリカーサ内の反応性の基からの重合；または

b) R^1 プリカーサ内のヒドロカルビル基への、予め形成されたマクロモノマー(macro-monomeric)の組入れ、
を通して与えることができる。

12～100個の炭素原子を持つ R^1 基の存在の意味は、上記ポリマーを、ベースオイル等の極性媒体に対する溶解性を付与するために十分に親油性とすることにある。

好ましくは、 R^1 は1～36個、より好ましくは1～20個の炭素原子を含むが、上記ポリマー物質中の基 R^1 の内の幾つかまたはその全てが12～36個、好ましくは12～20個の炭素原子を含むことを条件とする。

上記 R^1 基内の炭素原子数の例としては、1、2、8、12、17および24を挙げることができる。

好ましい一態様において、上記ポリマー内の基 R^1 の総数の少なくとも5%は、8個と20個との間の炭素原子を持つ不飽和ヒドロカルビル基を含む。より好ましくは、該ポリマー内の基 R^1 の総数の少なくとも10%は、8個と20個との間の炭素原子を持つ不飽和ヒドロカルビル基を含む。例えば、該ポリマー内の基 R^1 の総数の少なくとも20%または30%または40%または50%または60%または70%は、8個と20個との間の炭素原子を持つ不飽和ヒドロカルビル基を含む。

好ましくは、上記ポリマー内の基 R^1 の総数の少なくとも5%は、15個と20個との間の炭素原子を持つ不飽和ヒドロカルビル基を含む。より好ましくは、該ポリマー内の基 R^1 の総数の少なくとも10%は、15個と20個との間の炭素原子を持つ不飽和ヒドロカルビル基を含む。例えば、該ポリマー内の基 R^1 の総数の少なくとも20%または30%または40%または50%または60%または70%は、15個と20個との間の炭素原子を持つ不飽和ヒドロカルビル基を含む。

【0013】

好ましくは、上記ポリマー内の基 R^1 の総数の少なくとも5%は、17個の炭素原子を持つ不飽和ヒドロカルビル基を含む。より好ましくは、該ポリマー内の基 R^1 の総数の少なくとも10%または20%または30%または40%または50%または60%は、17個の炭素原子を持つ不飽和ヒドロカルビル基を含む。より一層好ましくは、該ポリマー内の基 R^1 の総数の少なくとも70%は、17個の炭素原子を持つ不飽和ヒドロカルビル基を含む。

一態様において、基 R^1 は、如何なるヘテロ原子をも含まず、即ちこれは炭化水素基である。好ましくは、基 R^1 はアルケニル基である。

好ましい態様において、上記ポリマー内の基 R^1 の総数の少なくとも50%は、一不飽和、

10

20

30

40

50

二不飽和または三不飽和 C_{17} アルケニル基あるいはこれらの任意の混合物を含む。より好ましくは、該ポリマー内の基 R^1 の総数の少なくとも60%は、一不飽和、二不飽和または三不飽和 C_{17} アルケニル基あるいはこれらの任意の混合物を含む。より一層好ましくは、該ポリマー内の基 R^1 の総数の少なくとも70%は、一不飽和、二不飽和または三不飽和 C_{17} アルケニル基あるいはこれらの任意の混合物を含む。

特に好ましい態様において、基 R^1 は、一不飽和、二不飽和または三不飽和 C_{17} アルケニル基の混合物を含み、該混合物は、専ら一不飽和および二不飽和 C_{17} アルケニル基において優勢である。このような混合物は、少量のより小さなおよびより長い分子を含むことができる。

基 R^1 の混合物に関する適切な源は、天然の脂肪酸、例えばトール油脂肪酸(TOFA)および菜種油脂肪酸を含む。その他の適切な源は、当業者にとっては公知であろう。

【0014】

潤滑組成物

本発明の潤滑組成物は、大量の潤滑粘度を持つオイルおよび少量の、ポリマー系物質を包含する性能-向上性添加剤を含む、自動車用モーターオイルとして使用するのに適した潤滑油であり得る。該潤滑組成物は、また潤滑粘度を持つオイルとブレンドして、最終的な潤滑油を製造するための添加剤濃縮物の形状であってもよい。

本発明の上記潤滑組成物は、該組成物の質量を基準として0.01~25質量%、より好ましくは該組成物の質量を基準として0.01~10質量%、例えば0.5、1、2、3、4または5質量%までの上記油溶性ポリ(2-オキサジン)ポリマーを含むであろう。添加剤濃縮物の形状にある、本発明の更なる態様において、典型的に該油溶性ポリ(2-オキサジン)ポリマーは、キャリア流体、典型的には潤滑粘度を持つオイル内に、該組成物の質量を基準として30~50質量%の量で存在するであろう。

上記潤滑粘度を持つオイル(しばしば「ベースストック(base stock)」または「ベースオイル(base oil)」と呼ばれる)は、潤滑油の主な液体成分であり、そこに添加剤およびことによればその他のオイルをブレンドして、例えば最終的な潤滑油(または潤滑組成物)を製造する。添加剤濃縮物を製造するために、並びにこれから潤滑油組成物を製造するために有用なベースオイルは、天然オイル(植物、動物または鉱物系)および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。

【0015】

本発明における上記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)の刊行物:「エンジンオイルのライセンスと認証システム(Engine Oil Licensing and Certification System)」,工業サービス部門(Industry Services Department),第14版,1996年12月,補遺1,1998年12月において見られるものと同一であり、該刊行物は、ベースストックを以下のように分類している:

a) グループI(Group I)ベースストックは、90%未満の飽和物(saturates)および/または0.03%を超える硫黄を含み、かつ以下の表E-1において指定されたテスト法を用いた場合に、80以上かつ120未満の粘度指数を持つ。

b) グループII(Group II)ベースストックは、90%以上の飽和物および0.03%以下の硫黄を含み、かつ以下の表E-1において指定されたテスト法を用いた場合に、80以上かつ120未満の粘度指数を持つ。

c) グループIII(Group III)ベースストックは、90%以上の飽和物および0.03%以下の硫黄を含み、かつ以下の表E-1において指定されたテスト法を用いた場合に、120以上の粘度指数を持つ。

d) グループIV(Group IV)ベースストックは、ポリ-オレフィン(PAO)である。

e) グループV(Group V)ベースストックは、グループI、II、III、またはIVには含まれない全ての他のベースストックを含む。

【0016】

典型的に、上記ベースストックは、100において好ましくは3~12mm²/s、より好ましくは4~10mm²/s、最も好ましくは4.5~8mm²/sという粘度を持つ。

【表 1】

| 表E-1：ベースストックに関する分析法 | |
|---------------------|-------------|
| 特性 | テスト法 |
| 飽和物 | ASTM D 2007 |
| 粘度指数 | ASTM D 2270 |
| 硫黄 | ASTM D 2622 |
| | ASTM D 4294 |
| | ASTM D 4927 |
| | ASTM D 3120 |

10

【0017】

好ましくは、上記潤滑粘度を持つオイルは、該潤滑粘度を持つオイルの全質量を基準として10質量%以上、より好ましくは20質量%以上、より一層好ましくは25質量%以上、より一層好ましくは30質量%以上、より一層好ましくは40質量%以上、より一層好ましくは45質量%以上のグループIIまたはグループIIIベースストックを含む。より一層好ましくは、該潤滑粘度を持つオイルは、該潤滑粘度を持つオイルの全質量を基準として、50質量%を超え、好ましくは60質量%以上、より好ましくは70質量%以上、より一層好ましくは80質量%以上、より一層好ましくは90質量%以上のグループIIまたはグループIIIベースストックを含む。最も好ましくは、該潤滑粘度を持つオイルは、グループIIおよび/またはグループIIIベースストックから本質的になっている。幾つかの態様において、該潤滑粘度を持つオイルは、専らグループIIおよび/またはグループIIIベースストックからなっている。後者の場合において、該潤滑油組成物に含まれる添加剤が、グループIIまたはグループIIIベースストックではないキャリアオイルを含み得ることが認識される。

20

上記潤滑油組成物に含めることのできる、その他の潤滑粘度を持つオイルを以下の通り詳述する：

天然オイルは、動物および植物油(例えば、ヒマシ油およびラード油)、液状石油系油分およびパラフィン型、ナフテン型および混合パラフィン-ナフテン型の水素化精製され、溶媒-処理された鉱物系潤滑油を含む。石炭またはシェール由来の潤滑粘度を持つオイルも、有用なベースオイルである。

30

合成潤滑油は炭化水素オイル、例えば重合された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、塩素化ポリブチレン、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)；ポリフェノール(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。

【0018】

合成潤滑油のもう一つの適切な部類はジカルボン酸(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。これらエステルの具体的な例はジブチルアジペート、ジ(2-エチルヘキシル)セバケート、ジ-n-ヘキシルフマレート、ジオクチルセバケート、ジイソオクチルアゼレート、ジイソデシルアゼレート、ジオクチルフタレート、ジデシルフタレート、ジエイコシルセバケート、リノール酸ダイマーの2-エチルヘキシルジエステル、および1モルのセバシン酸と、2モルのテトラエチレングリコールおよび2モルの2-エチルヘキサン酸とを反応させることにより形成される複合エステルを含む。

40

50

同様に、合成オイルとして有用なエステルは、 C_5 - C_{12} モノカルボン酸とポリオールおよびポリオールエーテル、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製造されるエステルを含む。

【0019】

未精製、精製および再精製されたオイルを、本発明の上記組成物において使用することができる。未精製オイルは、天然または合成源から、更なる精製処理なしに直接得られるオイルである。例えば、レトルト操作から直接得られるシェールオイル、蒸留により直接得られる石油系油分またはエステル化工程により直接得られるエステルオイルであって、かつ更なる処理なしに使用されるものは、未精製オイルであろう。精製オイルは、これらが、1以上の特性を改善するために、1以上の精製段階で更に処理されている点を除いて、該未精製オイルと同一である。多くのこのような精製技術、例えば蒸留、溶媒抽出、酸または塩基抽出、濾過およびパーコレーションは、当業者にとって公知である。再精製オイルは、運転において既に使用された精製オイルに対して適用される、精製オイルを得るために使用されるものと類似の方法によって得られる。このような再精製オイルは、また再生オイルまたは再処理オイルとしても知られ、またしばしば、使用済みの添加剤およびオイル分解生成物を処理するための技術により付随的に処理される。

ベースオイルのその他の例は、ガス-ツー-リキッド(gas-to-liquid)(「GTL」)ベースオイルであり、即ち該ベースオイルは、フィッシャー-トロプシュ(Fischer-Tropsch)触媒を用いて、 H_2 およびCOを含有する合成ガスから製造される、フィッシャー-トロプシュ合成された炭化水素由来のオイルであってもよい。これらの炭化水素は、典型的に、ベースオイルとして有用であるためには、更なる処理を必要とする。例えば、これらを、当技術において公知の方法により、水素化異性化し；水素化分解かつ水素化異性化し；脱蠟し；または水素化異性化かつ脱蠟することができる。

上記潤滑粘度を持つオイルは、同様にグループI、グループIVまたはグループVベースストックまたは上述のベースストックのベースオイルブレンドを含むこともできる。

本発明の上記潤滑油組成物は、該組成物の質量を基準として少なくとも60質量%、例えば70質量%以上の潤滑粘度を持つオイルを含むことが好ましい。

【0020】

補助添加剤

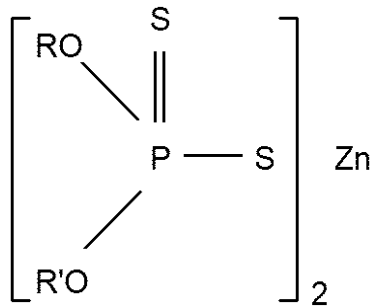
本発明のあらゆる局面に係る上記潤滑油組成物は、更に1種以上のリン-含有化合物；酸化抑制剤または酸化防止剤；分散剤；金属洗浄剤；およびその他の補助添加剤を含むことができるが、これらが本発明の上記ポリマー系添加剤とは異なることを条件とする。これらは、以下において更に詳しく論じられるであろう。

適切なリン-含有化合物は、しばしば磨耗防止剤および酸化防止剤として使用されているジヒドロカルビルジチオホスフェート金属塩を含む。その金属は、好ましくは亜鉛であるが、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ってもよい。該亜鉛塩は、潤滑油において、上記潤滑油組成物の全質量を基準として0.1~10質量%、好ましくは0.2~2質量%という量で、最も一般的に使用されている。これらは、公知技術に従って、通常は1種以上のアルコールまたはフェノールと P_2S_5 との反応によって、まずジヒドロカルビルジチオリン酸(DDPA)を形成し、また次にこの形成されたDDPAを亜鉛化合物で中和することによって製造し得る。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、そこにおいてその一方の上のヒドロカルビル基は、特性上完全に二級であり、および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、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、水酸化物および炭酸塩が最も一般的に使用されている。市販の添加剤は、上記中和反応において過剰量の該塩基性亜鉛化合物を使用しているために、しばしば過剰量の亜鉛を含んでいる。

【0021】

好ましい上記ジヒドロカルビルジチオリン酸亜鉛は、ジヒドロカルビルジチオリン酸の油溶性塩であり、また以下の式によって表すことができる：

【化 3】



【 0 0 2 2 】

ここにおいて、RおよびR'は1~18個、好ましくは2~12個の炭素原子を含む、同一または異なるヒドロカルビルラジカルであり得、およびアルキル、アルケニル、アリール、アリールアルキル、アルカリールおよび脂環式ラジカルを含む。RおよびR'基として特に好ましいものは、2~8個の炭素原子を持つアルキル基である。従って、該ラジカルは、例えばエチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、sec-ブチル、アミル、n-ヘキシル、i-ヘキシル、n-オクチル、デシル、ドデシル、オクタデシル、2-エチルヘキシル、フェニル、ブチルフェニル、シクロヘキシル、メチルシクロペンチル、プロペニル、ブテニルであり得る。油溶性を得るためには、該ジチオリン酸中の全炭素原子数(即ち、RおよびR')は、一般的に5以上であろう。従って、該ジヒドロカルビルジチオリン酸亜鉛(ZDDP)は、ジアルキルジチオリン酸亜鉛を含むことができる。本発明の潤滑油組成物は、適切には約0.08質量%(800ppm)以下のリン含有率を持つことができる。好ましくは、本発明の実施に際して、ZDDPは、許容されるその最大量に等しいまたはその近傍の量で、好ましくはリンの許容し得る最大量の100ppm以内のリン含有率をもたらす量で使用される。従って、本発明の実施において有用な潤滑油組成物は、好ましくはZDDPまたはその他の亜鉛-リン化合物を、該潤滑油組成物の全質量を基準として、0.01~0.08質量%のリン、例えば0.04~0.08質量%のリン、好ましくは0.05~0.08質量%のリンを導入する量で含む。

酸化抑制剤または酸化防止剤は、鉱油が運転中に劣化する傾向を減じる。酸化的な劣化は、その潤滑油中のスラッジ、金属表面上のワニス-様デポジットにより、および粘度の増大により立証され得る。このような酸化抑制剤は、ヒンダードフェノール、好ましくはC₅~C₁₂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、リン硫化または硫化炭化水素またはエステル、亜リン酸エステル、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の銅化合物、およびモリブデン-含有化合物を含む。

【 0 0 2 3 】

芳香族アミンであって、その窒素に直接結合した少なくとも2つの芳香族基を含むものは、酸化防止性のために高頻度で使用される化合物のもう一つの部類を構成する。一つのアミン窒素に直接結合した少なくとも2つの芳香族基を持つ、典型的な油溶性芳香族アミンは、6~16個の炭素原子を含んでいる。該アミンは、3個以上の芳香族基を含むことができる。全体として少なくとも3個の芳香族基を含み、そこでその2つの芳香族基が共有結合により、または原子または基(例えば、酸素または硫黄原子、または-CO-、-SO₂-またはアルキレン基)によって結合しており、かつ2つが、一つのアミン窒素に直接結合している化合物も、芳香族アミンであるものと考えられ、該芳香族アミンは、その窒素に直接結合した少なくとも2つの芳香族基を有している。その芳香族リングは、典型的に、アルキル、シクロアルキル、アルコキシ、アリールオキシ、アシル、アシルアミノ、ヒドロキシ、およびニトロ基から選択される1種以上の置換基によって置換されている。一つのアミン窒素に直接結合した少なくとも2つの芳香族基を持つ、任意のこのような油溶性芳香族アミンの量は、好ましくは0.4質量%を超えるべきではない。

分散剤は一添加剤であり、その主な機能は固体および液体混入物を懸濁状態に維持し、それによってこれらを不動態化し、かつエンジンデポジットを減じると同時にスラッジの沈着をも減じることにある。例えば、分散剤は、該潤滑油の使用中に酸化の結果として生じるオイル-不溶性物質を懸濁状態に維持し、かくしてスラッジの凝集および析出または該エンジンの金属部品上への沈着を防止する。

本発明における分散剤は、好ましくは上述の如く「無灰(ashless)」であり、金属を含有し、またそれ故に灰分を形成する物質とは対照的に、燃焼に際して実質上全く灰分を形成しない非金属有機物質である。これらは、極性ヘッドを持つ長い炭化水素鎖を含み、その極性は、例えばO、P、またはN原子を含むことに由来する。該炭化水素は、油溶性を付与する親油性の基であり、例えば40～500個の炭素原子を持つ。従って、無灰分散剤は、油溶性のポリマー主鎖を含むことができる。

10

【0024】

好ましい部類のオレフィンポリマーはポリブテン、特にポリイソブテン(PIB)またはポリ-n-ブテンによって構成され、例えばC₄精製流(C₄ refinery stream)の重合によって製造し得る。

分散剤は、例えば長鎖炭化水素-置換カルボン酸の誘導体を含み、その例は高分子量ヒドロカルビル-置換コハク酸の誘導体である。注目に値する一群の分散剤は、例えば上記酸(または誘導体)と窒素-含有化合物、有利にはポリアルキレンポリアミン、例えばポリエチレンポリアミンとの反応により製造される、炭化水素-置換サクシンイミドによって構成される。特に好ましいものは、ポリアルキレンポリアミンとアルケニルコハク酸無水物との反応生成物、例えばUS-A-3,202,678、-3,154,560、-3,172,892、-3,024,195、-3,024,237、-3,219,666、および-3,216,936において記載されているようなものであり、これらは、その特性を改善するために、例えばホウ酸化(borated)(US-A-3,087,936および-3,254,025において記載されているように)、フッ素化またはオキシ化(oxyated)等の後処理に付されていてもよい。例えば、ホウ素化(boration)は、アシル窒素-含有分散剤を、酸化ホウ素、ハロゲン化ホウ素、ホウ素酸およびホウ素酸のエステルから選択されるホウ素化合物で処理することにより達成し得る。

20

好ましくは、上記分散剤は、存在する場合、1,000～3,000、好ましくは1,500～2,500の範囲の数平均分子量を持ち、また適度な官能度を持つポリイソブテン由来のサクシンイミド分散剤である。該サクシンイミドは、好ましくは非常に反応性の高いポリイソブテンから誘導される。

30

使用可能な分散剤の型のもう一つの例は、EP-A-2 090 642において記載されているような、結合(linked)芳香族化合物である。

【0025】

洗浄剤は一添加剤であり、これはピストンデポジット、例えばエンジン内での高温ワニスおよびラッカーデポジットの形成を減じ、これは、通常酸-中和特性を有し、かつ微粉化された固体を懸濁状態に維持することを可能とする。大部分の洗浄剤は、酸性有機化合物の金属塩である金属「石鹸(soaps)」をベースとしている。

洗浄剤は、一般的に長い疎水性の尾部と共に極性ヘッドを含み、この極性ヘッドは、上記酸性有機化合物の金属塩を含む。該塩は、これらが通例正塩または中性塩として記載される場合には、実質的に化学量論的な量の該金属を含むことができ、また典型的には、0～80という、100%活性量(active mass)における全塩基価またはTBN(ASTM D2896により測定し得る如き)を持つであろう。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、二酸化炭素等の酸性ガスとの反応により含めることができる。

40

上記の得られる過塩基化された洗浄剤は、金属塩基(例えば、炭酸塩)ミセルの外側層として、中和された洗浄剤を構成する。このような過塩基化された洗浄剤は、150以上および典型的には200～500またはそれ以上の、100%活性量におけるTBNを持つことができる。

適切には、使用し得る洗浄剤は、金属、特にアルカリ金属またはアルカリ土類金属、例えばNa、K、Li、CaおよびMgの、油溶性で中性のおよび過塩基化されたスルホン酸塩、石炭酸塩、硫化石炭酸塩、チオホスホン酸塩、サリチル酸塩およびナフテン酸塩およびその

50

他の油溶性カルボキシレートを含む。最も一般的に使用される金属は、両者共に潤滑組成物において使用される洗浄剤中に存在していてもよいCaおよびMg、およびCaおよび/またはMgとNaとの混合物である。洗浄剤は、様々な組合せで 사용할 ことができる。

【0026】

追加の添加剤を、特定の性能要件を満たすことができるように、本発明の上記組成物中に組入れることができる。本発明の該潤滑油組成物内に含めることのできるこのような添加剤の例は、金属腐蝕抑制剤、粘度指数調整剤、腐蝕防止剤、酸化抑制剤、他の摩擦調整剤、消泡剤、摩耗防止剤および流動点降下剤である。幾つかを、以下において更に詳細に論じる。

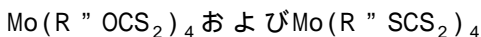
同様に、上記最終的なオイルに係るその他の成分と相溶性である摩擦調整剤および燃費向上剤を含めることも可能である。このような物質の例は、高級脂肪酸のグリセリルモノエステル、例えばグリセリルモノオレエート；長鎖ポリカルボン酸とジオールとのエステル、例えばダイマー化不飽和脂肪酸のブタンジオールエステル；およびアルコキシル化されたアルキル-置換モノアミン、ジアミンおよびアルキルエーテルアミン、例えばエトキシル化牛脂アミンおよびエトキシル化牛脂エーテルアミンを含む。

その他の公知の摩擦調整剤は、油溶性の有機モリブデン化合物を含む。同様に、このような有機モリブデン系摩擦調整剤は、潤滑油組成物に酸化防止および磨耗防止信頼性(credits)をももたらす。このような油溶性の有機モリブデン化合物の例は、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含む。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。

【0027】

更に、上記モリブデン化合物は、酸性モリブデン化合物であり得る。これら化合物は、ASTMテストD-664またはD-2896の滴定手順によって評価されるように、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。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(hydrogen sodium molybdate)、 MoOCl_4 、 MoO_2Br_2 、 $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_6$ 、三酸化モリブデンまたは同様な酸性モリブデン化合物が含まれる。

以下の式を持つ有機モリブデン化合物が、本発明の上記組成物において有用なモリブデン化合物の中に含まれる：



そこにおいて、 R'' は、一般的に1~30個の炭素原子、および好ましくは2~12個の炭素原子を持つアルキル、アリール、アラルキル、およびアルコキシアルキル、および最も好ましくは2~12個の炭素原子を持つアルキル基からなる群から選択される有機基である。モリブデンのジアルキルジチオカルバメートが特に好ましい。

本発明の上記潤滑組成物において有用な、もう一つの群の有機モリブデン化合物は、三核モリブデン化合物、特に式： $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_n\text{Q}_z$ を持つものおよびその混合物であり、該式においてLは、該化合物を上記オイルに対して可溶性または分散性とするのに十分な炭素原子数を持つ有機基を含むリガンドから独立に選択され、nは1~4であり、kは4~7で変動し、Qは中性の電子供与性化合物、例えば水、アミン、アルコール、ホスフィン、およびエーテルからなる群から選択され、およびzは0~5の範囲にあり、かつ非化学量論的な値をも含む。少なくとも21個の炭素原子、例えば少なくとも25個、少なくとも30個、または少なくとも35個の炭素原子が、全ての該リガンド有機基中に存在すべきである。

【0028】

本発明の全ての局面において有用な潤滑油組成物は、好ましくは少なくとも10ppm、少なくとも30ppm、少なくとも40ppmおよびより好ましくは少なくとも50ppmのモリブデンを含む。適切には、本発明の全ての局面において有用な潤滑油組成物は、1,000ppm以下、750ppm以下または500ppm以下のモリブデンを含む。本発明の全局面において有用な潤滑油組

成物は10～1,000ppm、例えば30～750ppm、または40～500ppmのモリブデン(モリブデン原子として測定された)を含む。

上記ベースストックの粘度指数は、該ベースストックに、粘度調整剤(VM)または粘度指数向上剤(VII)として機能する特定のポリマー系物質を組入れることにより高められ、または改善される。一般に、粘度調整剤として有用なポリマー系物質は5,000～250,000、好ましくは15,000～200,000、より好ましくは20,000～150,000という数平均分子量(Mn)を持つものである。これらの粘度調整剤は、例えば無水マレイン酸等のグラフト化物質でグラフト処理することができ、また該グラフト処理された物質を、例えばアミン、アミド、窒素-含有ヘテロ環式化合物またはアルコールと反応させて、多官能性粘度調整剤(分散剤-粘度調整剤)を形成することが可能である。

10

ジオレフィンを用いて製造されたポリマーは、エチレン性の不飽和を含むであろうし、またこのようなポリマーは、好ましくは水素化される。該ポリマーが水素化される場合、その水素化は、従来技術において公知の技術の何れかを利用して達成し得る。例えば、該水素化は、例えば米国特許第3,113,986号および同第3,700,633号において教示されているもの等の方法を利用して、エチレン性および芳香族性不飽和両者が転化(飽和)されるように達成することが可能であり、あるいは該水素化は、例えば米国特許第3,634,595号；同第3,670,054号；同第3,700,633号およびRe 27,145において教示されている如く、該エチレン性不飽和の相当な部分が転化され、一方で芳香族性不飽和が殆どまたは全く転化されないように、選択的に達成することができる。同様に、これら方法の何れかを利用して、エチレン性不飽和のみを含み、かつ芳香族性不飽和を含まないポリマーを水素化することも可能である。

20

【0029】

別名潤滑油流動性向上剤(LOFIs)として知られる、流動点降下剤(PPD)は、該潤滑油が流動する最低温度を下げる。VMと比較して、LOFIsは、一般的により小さな数平均分子量を持つ。VMと同様に、LOFIsは、例えば無水マレイン酸等のグラフト化物質でグラフト処理することができ、またそのグラフト処理された物質は、例えばアミン、アミド、窒素-含有ヘテロ環式化合物またはアルコール等と反応して、多官能性の添加剤を形成し得る。

本発明においては、上記ブレンドの粘度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、その予備ブレンド段階において期待通りに低い粘度を実現するが、幾つかの組成物は、長期間に渡って保存した場合に、粘度増加を示すことが観測されている。この粘度増加の制御において効果的な添加剤は、先に開示された如き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。

30

【0030】

潤滑組成物が1種以上の上述の添加剤を含む場合、典型的に、各添加剤は、上記ベースオイル内に、該添加剤がその所望の機能を与え得る量にてブレンドされる。クランクケース用の潤滑油において使用される場合、このような添加剤の代表的な有効量を、以下に示す。掲載された全ての値(洗浄剤は、オイル中のコロイド状分散液の形状で使用されることから、該洗浄剤の値を除外する)は、有効成分(A.I.)の質量%として示されている。

【表 2】

| 添加剤 | 質量%(広い範囲) | 質量%(好ましい範囲) |
|---------------------|-----------|--------------|
| 分散剤 | 0.1 - 20 | 1 - 8 |
| 金属洗浄剤 | 0.1 - 15 | 0.2 - 9 |
| 腐食防止剤 | 0 - 5 | 0 - 1.5 |
| 金属ジヒドロカルビルジチオホスフェート | 0.1 - 6 | 0.1 - 4 |
| 酸化防止剤 | 0 - 5 | 0.01 - 2.5 |
| 流動点降下剤 | 0.01 - 5 | 0.01 - 1.5 |
| 消泡剤 | 0 - 5 | 0.001 - 0.15 |
| 補足的摩耗防止剤 | 0 - 1.0 | 0 - 0.5 |
| 摩擦調整剤 | 0 - 5 | 0 - 1.5 |
| 粘度調整剤 | 0.01 - 10 | 0.25 - 3 |
| ベースストック | 残部 | 残部 |

10

【0031】

好ましくは、上記完全に配合された潤滑油組成物(潤滑粘度を持つオイル+全添加剤)のノアック(Noack)揮発度は、18質量%以下、例えば14質量%以下、好ましくは10質量%以下である。本発明の実施において有用な潤滑油組成物は、0.5~2.0質量%、例えば0.7~1.4質量%、好ましくは0.6~1.2質量%という全体としての硫酸灰分含有率を持つことができる。

20

必須ではないものの、添加剤を含む、1種以上の添加剤濃縮物(濃縮物は、しばしば添加剤パッケージと呼ばれる)を製造し、それにより数種の添加剤を上記オイルに同時に添加して、本発明の潤滑油組成物を形成することができる。

【実施例】

【0032】

今から、本発明を、以下の非限定的な実施例において具体的に説明しよう。

ポリマーP1、P2およびP3の合成

2-ヘプタデシル-2-オキサジン(モノマー)(n当量、以下の表を参照のこと)および開始剤のプロパルギルトシレート(propOTs)(1.00当量)を、100 にて1時間、120 にて1時間および140 にて加熱し、またそれを、NMRが該出発物質の定量的な転化を示すまで(2時間まで)攪拌した。その無色固体を、如何なるその上の精製をも行うことなしに、得られたまままで使用した。

30

ポリマーP4、P5およびP6の合成

ポリマーP1、P2およびP3に対する上記手順を繰返したが、上記の2-ヘプタデシル-2-オキサジンモノマーを、2-オレイン酸(oleic)-2-オキサジン(P4)、2-脂肪酸-2-オキサジン(P5)または2-リノール酸(linoleic)-2-オキサジン(P6)(n当量として、以下の表にモノマー量を)で置換えた。請求項1の構造との関連で、ポリマーP4における基 R^1 は、1つの二重結合を有し、ポリマーP5における基 R^1 は平均して1.65個の二重結合を有し(菜種油脂肪酸由来；不飽和炭素鎖並びに単一のおよび複数の不飽和を持つ炭素鎖を含む脂肪酸混合物)、およびポリマーP6における基 R^1 は、2個の二重結合を有していた。前と同様に、1.00当量の開始剤を、各場合において使用した(ポリマーP5に対してプロパルギルトシレート(propOTs)、またポリマーP4およびP6に対してメチルトシレート(MeOTs))。

40

【0033】

【表 3】

| ポリマーの例 | モノマーの量 | 開始剤の量 | M_n^a GPC | D^a |
|--------|--------|------------------------|-------------|-------|
| P1 | 9.58mM | 119 μ M (propOTs) | 18 100 | 1.97 |
| P2 | 12.4mM | 618 μ M (propOTs) | 9500 | 1.17 |
| P3 | 12.4mM | 61.8 μ M (propOTs) | 14 000 | 1.81 |
| P4 | 9.71mM | 486 μ M (MeOTs) | 7100 | 1.28 |
| P5 | 15.6mM | 780 μ M (propOTs) | 7200 | 1.25 |
| P6 | 14.0mM | 700 μ M (MeOTs) | 6900 | 1.32 |

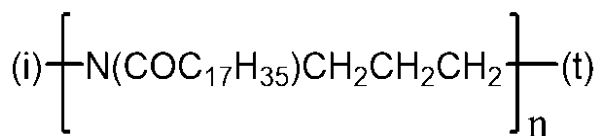
a：ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 測定は、5mMの NH_4BF_4 を含むDMF内で作動し、かつ屈折率検出器および可変波長検出器を備えたアジレント (Agilent) 1260インフィニティシステム、2PLgel 5 μ m混合-Cカラム (mixed-C columns) (300 \times 7.5mm)、PLgel 5mmガードカラム (guard column) (50 \times 7.5mm) およびオートサンプラーを用いて行われた。該計測器は550 ~ 600,000g/Mの範囲の、線状で狭いポリ (メチルメタクリレート) 標準物質により較正された。全てのサンプルは、0.2 μ mのナイロン (Nylon) 66フィルタで濾過した後に分析された。

10

【 0 0 3 4 】

ポリマー-P1、P2およびP3に関するホモポリマー構造は、以下の通りであった：

【化 4】



20

そこで、(i)はプロパルギルであり、および(t)はトシレートである。

【 0 0 3 5 】

ポリマー-P4、P5およびP6の構造は、その「 $C_{17}H_{35}$ 」部分が、その炭素鎖内の不飽和の程度により特定されるように、より少ない水素原子数を持つことを除いて、同様であった。これらの部分は天然の脂肪酸混合物を由来としているので、同様に、該脂肪酸混合物内の炭素鎖長の分布により決定される、飽和および不飽和両方の、17個より少ないおよびこれを超える炭素原子数を持つ部分も少量で存在した。同様に、ポリマー-P4およびP6に関連して、その構造内の基(i)はメチルであった。

30

テスト

上記ポリマー各々を、以下のテストの内の1以上において、濃度0.91質量%にて、APIグループIベースオイル (SN150FAW) 中に分散させてテストした。また、ポリマー-P3は、同一濃度にて、APIグループIIIベースオイル内でテストされた。

摩擦係数：PCSインスツルメンツ (PCS Instruments) により供給された、MTM (ミニトラクションマシーン (mini traction machine))

このテストプロファイルは、所定温度範囲に及ぶ、9つの段階、交互のトラクションおよびストライベック (Stribeck) 曲線からなっていた：

【表 4】

| 段階 No. | 段階の型 | 温度 (°C) |
|--------|---------|---------|
| 1 | トラクション | 40 |
| 2 | トラクション | 60 |
| 3 | ストライベック | 60 |
| 4 | トラクション | 80 |
| 5 | ストライベック | 80 |
| 6 | トラクション | 100 |
| 7 | ストライベック | 100 |
| 8 | トラクション | 135 |
| 9 | ストライベック | 135 |

10

【0036】

テストパラメータは、以下の通りであった：

【表 5】

| パラメータの説明 (単位) | 値 |
|---------------------------------------|------------|
| 荷重 (N) | 30 |
| ストライベック段階の速度範囲(mm/s) | 2000～20 |
| ストライベック段階の滑り率(Slide-to-Roll ratio)(%) | 50 |
| トラクション段階のSRR範囲(%) | 0～60 |
| トラクション段階の転がり速度(mm/s) | 1000 |
| テスト期間(分) | 52 |
| ディスクトラック半径(mm) | 21.05 |
| 検体スチールのグレード | AISI 52100 |
| ボールの径(mm) | 19 |
| ディスクの径(mm) | 46 |

20

30

【0037】

無作為試験にて、2または3回の独立した繰返しを行い、またその結果を平均した。

結果

【表 6】

| 実施例 | 平均摩擦係数 ^a | ベースオイル |
|-----------|---------------------|-------------------------|
| P2 | 0.071 | Gp I (SN150FAW) |
| P3 | 0.069 | Gp I (SN150FAW) |
| P2 | 0.065 | Gp III (ユベース(Yubase) 4) |
| P4 | 0.082 | Gp I (SN150FAW) |
| P5 | 0.068 | Gp I (SN150FAW) |
| P6 | 0.057 | Gp I (SN150FAW) |
| ベースオイル1のみ | 0.089 | Gp I (SN150FAW) |
| ベースオイル2のみ | 0.077 | Gp III (ユベース4) |

40

a：平均摩擦係数は、上記ストライベック曲線の範囲内で、 20.1mms^{-1} という平均転がり速度から計算される。

【0038】

上記結果は、本発明の実施例(P2、P3、P4、P5およびP6)が、上記ポリ(2-オキサジン)が

50

存在しない場合における上記ベースオイルテストと比較して、摩擦上の利益を発揮することを明らかにしている。ポリマーP4、P5およびP6を比較すると、基R¹が不飽和であるこれらポリマーに関して、より良好な摩擦性能(即ち、より低い摩擦係数)が、その炭素鎖の不飽和度における増加と相関関係を持つことを理解することができる。

【 0 0 3 9 】

溶解度テスト

【表 7】

| 実施例 | 65°Cでの可溶性 | 100°Cでの可溶性 |
|-----|-----------|------------|
| P1 | 有り | 有り |

溶解度は、グループIIIベースストック(ユベース4)中に上記ポリマーを2.5質量%含有する溶液を、視覚的に予想することにより決定した。本発明のポリマーは、運転中に潤滑油の経験する温度を代表する温度において、該ベースオイルに対して可溶性であることが分かった。

フロントページの続き

(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 100193493

弁理士 藤原 健史

(72)発明者 アンソニー ジェームズ ストロング

イギリス オーエックス13 6ビービー オックスフォードシャー アービングドン ピーオー
ボックス 1 インフィニウム ユーケイ リミテッド内

(72)発明者 ベアトリス カトス

イギリス オーエックス13 6ビービー オックスフォードシャー アービングドン ピーオー
ボックス 1 インフィニウム ユーケイ リミテッド内

(72)発明者 ダニエル ジェイムズ フィリップス

イギリス オーエックス13 6ビービー オックスフォードシャー アービングドン ピーオー
ボックス 1 インフィニウム ユーケイ リミテッド内

(72)発明者 アンドリュー ダグラス シュワルツ

イギリス オーエックス13 6ビービー オックスフォードシャー アービングドン ピーオー
ボックス 1 インフィニウム ユーケイ リミテッド内

(72)発明者 マヌエル ハルトヴィヒ

イギリス ロンドン イー1 4エヌエス マイル エンド ロード ロンドン クイーン メア
リー ユニバーシティ内

(72)発明者 レムジ ベッカー

イギリス ロンドン イー1 4エヌエス マイル エンド ロード ロンドン クイーン メア
リー ユニバーシティ内

Fターム(参考) 4H104 CE11C LA20 PA41

【外国語明細書】
2019099808000001.pdf