

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4675478号
(P4675478)

(45) 発行日 平成23年4月20日(2011.4.20)

(24) 登録日 平成23年2月4日(2011.2.4)

(51) Int.Cl.

F 1

| | | |
|----------------------|------------------|---------------|
| C 1 OM 177/00 | (2006.01) | C 1 OM 177/00 |
| C 1 OM 133/16 | (2006.01) | C 1 OM 133/16 |
| C 1 OM 143/00 | (2006.01) | C 1 OM 143/00 |
| C 1 OM 143/06 | (2006.01) | C 1 OM 143/06 |
| C 1 OM 159/20 | (2006.01) | C 1 OM 159/20 |

請求項の数 22 (全 20 頁) 最終頁に続く

| | |
|---------------|-------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2000-543548 (P2000-543548) |
| (86) (22) 出願日 | 平成11年4月9日(1999.4.9) |
| (65) 公表番号 | 特表2002-511519 (P2002-511519A) |
| (43) 公表日 | 平成14年4月16日(2002.4.16) |
| (86) 國際出願番号 | PCT/US1999/007794 |
| (87) 國際公開番号 | W01999/052999 |
| (87) 國際公開日 | 平成11年10月21日(1999.10.21) |
| 審査請求日 | 平成18年4月7日(2006.4.7) |
| (31) 優先権主張番号 | 9807733.2 |
| (32) 優先日 | 平成10年4月9日(1998.4.9) |
| (33) 優先権主張國 | 英國(GB) |

| | |
|-----------|---|
| (73) 特許権者 | 595087772 エクソンモービル ケミカル パテンツ インコーポレイテッド アメリカ合衆国 ニュージャージー州 O 7036 リンデン イースト リンデン アベニュー 1900 |
| (74) 代理人 | 100059959 弁理士 中村 梢 |
| (74) 代理人 | 100067013 弁理士 大塚 文昭 |
| (74) 代理人 | 100082005 弁理士 熊倉 穎男 |
| (74) 代理人 | 100065189 弁理士 宍戸 嘉一 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高分子量分散剤を有する濃縮物及びその調製法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

希釈油；

8 ~ 40 nmの流体力学的半径を有する非ホウ素化無灰分散剤又は15 ~ 40 nmの流体力学的半径を有するホウ素化無灰分散剤；

過塩基性金属清浄剤；及び

少なくとも1の他の濃縮物添加剤；

を含んでなる油脂性添加剤濃縮物の調製方法であって、以下の工程：

前記少なくとも1の他の濃縮物添加剤を、前記過塩基性金属清浄剤又は前記無灰分散剤のどちらかと共に前記希釈油に加えてブレンドを形成する工程；及び

前記ブレンドに、前工程で加えられなかった前記過塩基性清浄剤又は前記無灰分散剤のどちらかを加える工程；

を含んでなる方法であって、

前記無灰分散剤の前記金属清浄剤に対する質量比が、1 : 1 ~ 8 : 1 であり、活性成分基準の前記無灰分散剤と前記金属清浄剤の合計が、前記濃縮物の総質量に基づいて25 ~ 50 wt%であり、かつブレンディング温度が、60 ~ 120 である方法。

【請求項 2】

前記少なくとも1の他の濃縮物添加剤が、以下：腐蝕防止剤、金属ジヒドロカービルジチオホスフェート、酸化防止剤、耐摩耗剤、摩擦調節剤、50未満のTBNを有する低塩基価金属清浄剤、及びそれらの混合物；からなる群より選択される請求項1に記載の方法

。

【請求項 3】

前記少なくとも 1 の添加剤が、亜鉛ジヒドロカービルジチオホスフェートであり、かつ前記温度が 60 ~ 85 である請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記無灰分散剤が、前記過塩基性金属清浄剤とブレンドする前に、前記少なくとも 1 の濃縮物添加剤とブレンドされる請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

前記非ホウ素化無灰分散剤が、10 ~ 40 nm の流体力学的半径を有する請求項 4 に記載の方法。 10

【請求項 6】

前記非ホウ素化無灰分散剤が、15 ~ 40 nm の流体力学的半径を有する請求項 4 に記載の方法。

【請求項 7】

前記過塩基性金属清浄剤が、4 ~ 40 nm の直径を有する請求項 4 に記載の方法。

【請求項 8】

前記過塩基性金属清浄剤が、ブレンディングプロセスへの導入前に、前記過塩基性清浄剤に対して 1 ~ 50 wt % の、500 ~ 6000 の数平均分子量を有するポリアミン誘導体化ポリ(イソブチレン)無灰分散剤、及び 300 ~ 2500 の数分子量を有するポリ(イソブチレン)無水コハク酸からなる群より選択される前処理添加剤で前処理される、請求項 4 に記載の方法。 20

【請求項 9】

前記前処理添加剤が、ポリ(イソブチレン)無水コハク酸である請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記金属清浄剤が、スルホネート、フェネート、硫化フェネート、チオホスホネート、サリチレート、ナフテネート若しくは他の油溶性カルボキシレート又はそれらの混合物のアルカリ若しくはアルカリ土類金属塩である請求項 4 に記載の方法。

【請求項 11】

前記少なくとも 1 の濃縮物添加剤の量が、濃縮物の総質量に基づいて 0.1 ~ 40 wt % である請求項 4 に記載の方法。 30

【請求項 12】

希釈油；

7000 ~ 20,000 の数平均分子量又は 17,000 ~ 50,000 の重量平均分子量を有するポリ(イソブチレン)分散剤、及び 3000 ~ 20,000 の数平均分子量又は 6000 ~ 50,000 の重量平均分子量を有するポリ(-オレフィン)分散剤からなる群より選択されるホウ素化又は非ホウ素化ポリアミン誘導体化無灰分散剤；

過塩基性金属清浄剤；及び

少なくとも 1 の他の濃縮物添加剤；

を含んでなる油脂性添加剤濃縮物の調製方法であって、以下の工程：

前記少なくとも 1 の他の濃縮物添加剤を、前記過塩基性金属清浄剤又は前記無灰分散剤のどちらかと共に加えてブレンドを形成する工程；及び 40

前記ブレンドに、前工程で加えられなかった前記過塩基性金属清浄剤又は前記無灰分散剤のどちらかを加える工程；

を含んでなる方法であって、

前記無灰分散剤の前記過塩基性金属清浄剤に対する質量比が、1 : 1 ~ 8 : 1 であり、活性成分基準の前記無灰分散剤と前記過塩基性金属清浄剤の合計が、前記濃縮物の総質量に基づいて 25 ~ 50 wt % であり、かつ、ブレンディング温度が、60 ~ 120 である方法。

【請求項 13】

前記少なくとも 1 の他の濃縮物添加剤が、以下：腐蝕防止剤、金属ジヒドロカービルジ 50

チオホスフェート、酸化防止剤、耐摩耗剤、摩擦調節剤、粘度調節剤、50未満のTBNを有する低塩基価金属清浄剤、及びそれらの混合物；からなる群より選択される添加剤である請求項12に記載の方法。

【請求項14】

前記少なくとも1他の添加剤が、亜鉛ジヒドロカービルジチオホスフェートであり、かつ、前記温度が60～85である請求項13に記載の方法。

【請求項15】

前記無灰分散剤が、前記過塩基性金属清浄剤溶液とブレンドする前に、前記濃縮物添加剤とブレンドされる請求項12に記載の方法。

【請求項16】

前記ポリ(-オレフィン)分散剤が、5,000～10,000の数平均分子量又は10,000～30,000の重量平均分子量を有する請求項15に記載の方法。

【請求項17】

前記ポリ(-オレフィン)分散剤が、エチレン/ブテン-オレフィンポリマーから誘導され、前記分散剤が、4,000～15,000の数平均分子量又は8,000～40,000の重量平均分子量を有する請求項15に記載の方法。

【請求項18】

前記過塩基性金属清浄剤が、4～40nmの直径を有する請求項15に記載の方法。

【請求項19】

前記過塩基性金属清浄剤が、ブレンディングプロセスへの導入前に、前記過塩基性清浄剤に対して1～50wt%の、500～6000の数平均分子量を有するポリアミン誘導体化ポリ(イソブチレン)無灰分散剤及び300～2500の分子量を有するポリ(イソブチレン)無水コハク酸からなる群より選択される前処理添加剤で前処理される、請求項15に記載の方法。

【請求項20】

前記前処理添加剤が、300～2500の分子量を有するポリ(イソブチレン)無水コハク酸である請求項19に記載の方法。

【請求項21】

前記分散剤が、ホウ素化され、かつ15～40nmの流体力学的半径を有する請求項15に記載の方法。

【請求項22】

前記金属清浄剤が、スルホネート、フェネート、硫化フェネート、チオホスホネート、サリチレート、ナフテネート又は他の油溶性カルボキシレートのアルカリ又はアルカリ土類金属塩である請求項15に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の分野)

本発明は、燃料及び潤滑油組成物に有用な油脂性組成物に関する。さらに詳細には、本発明は、高分子量分散剤を含有する油脂性濃縮物(oleaginous concentrate)及びその調製法に関する。

【0002】

(発明の背景)

本発明は、潤滑油組成物、例えば自動車のトランスミッション流体、ガソリン及びディーゼルエンジンに適するヘビーデューティー油及びクランクケース油に関する。これら潤滑油製剤は、慣習的に製剤に必要な性質を供給する数種の添加剤を含んでいる。これらタイプの添加剤には、粘度指数改良剤、酸化防止剤、腐食防止剤、清浄剤、分散剤、流動点低下剤、耐摩耗剤等が含まれる。

潤滑油組成物の調製では、炭化水素油、例えば鉱物潤滑油、又は他の適切な溶媒中10～80質量%、例えば20～80質量%活性成分濃縮物の形態で添加剤を導入することが一般的な方法である。通常、これら濃縮物は、濃縮物の質量部当たり3～100、例えば5

10

20

30

40

50

～40 質量部の潤滑油で実質的に希釈され、最終潤滑油組成物を製造する。

【0003】

炭化水素油又は他の適切な溶媒中单一の濃縮物に2以上の上記添加剤を含んでなるいわゆる「添加剤パッケージ」を提供することが便利である。しかし、添加剤パッケージの調製における問題は、いくつかの添加剤は互いに相互作用する傾向があることである。例えば、高分子量又は高機能比、例えば1.3又はそれ以上を有する分散剤は、添加剤パッケージ中の他の添加剤、特に過塩基性金属清浄剤と相互作用することがわかっている。この相互作用は、混合の際に粘度増加を引き起こし、その後経時的な粘度の増加又は上昇を伴う。時には、その相互作用はゲル化を引き起こす。粘度増加は、添加剤パッケージの汲み上げ、ブレンディング及び取扱いを妨害する。相互作用の効果を相殺するために添加剤パッケージをより多くの希釈油でさらに希釈して粘度を減少させることもできるが、希釈は、輸送、貯蔵及び他の取扱い費用を高めることによって、添加剤パッケージを用いることの経済性を減じてしまう。

米国特許第4,398,880号は、無灰分散剤、具体的にはポリイソブチレン含有分散剤を含んでなる添加剤パッケージ形態の油脂性濃縮物の安定性を改良する方法であって、過塩基性金属清浄剤を組合わせ、添加剤を100～160の温度で1～10時間潤滑油基原料油中接触する方法について記載している。生成した熱処理ブレンドは、85以下の温度に冷却され、さらに銅抗酸化添加剤、亜鉛ジヒドロカービルチオホスフェート耐摩耗添加剤及び、任意に潤滑油組成物に有用な他の添加剤と混合される。該方法は、添加剤パッケージの安定性を、相分離の傾向を本質的に減少させる程度に改良することができる。

【0004】

しかし、米国特許第4,398,880号で用いられた分散剤の分子量は比較的低い。分散剤を製造するために実施例で用いられたポリイソブチレンポリマーの数平均分子量は、たった1725である。生成した分散剤の数平均分子量は、約3900（例えば、2モルイソブチレンポリマー（MW = 1725）+ 2モル無水マレイン酸（MW = 98）+ 1モルポリエチレンアミン（MW = 250）= 2(1725) + 2(98) + 1(250) ~ 3900）と計算できる。分散剤／清浄剤相互作用による粘度の有意な増加は、以下にさらに詳細に記載するが、ポリイソブチレン誘導体化分散剤の分子量がかなり高く（すなわち約7000）なるまで起こらない。

高分子量分散剤含有濃縮物の他の問題は、その安定性である。分散剤サイズが増すにつれ、これら高分子量分散剤含有濃縮物は不安定であり、かつ相分離の結果沈降してしまう傾向がある。相分離は濃縮物の性能を減少させ、かつ沈降物のため輸送及び取扱いの費用が増加する。

高分子量分散剤は、分散剤の性質を向上させて自動車産業における厳しい性能要求を満たすので、産業界ではより高分子量の分散剤に向かう傾向がある。しかし、濃縮物中で高分子量分散剤を使用すると、コロイド状の過塩基性清浄剤と相互作用して複合体が形成される。この複合体は実質的に濃縮物の粘度を高め、ブレンディング法を慎重に設計しないとブレンディングが困難になってしまう。

【0005】

以下、過塩基性清浄剤及び無灰分散剤を含有する濃縮物について簡単に説明する。油系溶媒に過塩基性清浄剤を添加すると、親水基と親油基を含むコロイド構造が生じ、その親油基は油系溶媒に広がる。無灰分散剤も親水基と親油基を有する。十分に高濃度では、分散剤は過塩基性清浄剤コロイド構造と相互作用して分散剤／清浄剤複合体を形成し、過塩基性金属清浄剤コロイド構造の親水基が無灰分散剤の親水基と相互作用する。

いかなる理論にも拘束するつもりではないが、ある複合体の無灰分散剤の親油基は、別の複合体の親油基と相互作用しうるので、分散剤／清浄剤複合体が粘度の増加をもたらすと考えられる。これが濃縮物の粘度を高めるのに有効な高分子量凝集複合体を形成する。粘度は、完成潤滑油組成物中にブレンドできないゲルを形成しうる程度まで無制御に上昇しうる。後者の効果は、それ自体ワイセンベルグ効果として証明できる。ワイセンベルグ効果は、濃縮物の粘度がかなり上昇して、組成物がブレンディングの際混合羽根のシャフト

を持ち上げるよう見える場合に起こる。

【0006】

粘度の増加は、複合体の濃度、又は濃縮物中の無灰分散剤の分子量が低い場合には起こらないことに留意すべきである。複合体の濃度が低い場合（すなわち、濃縮物が希釈されている場合）、複合体間に分散剤の親油基が相互作用しないような十分のスペースがある。同様に、無灰分散剤の分子量が低いときは、親油基は互いに相互作用するには小さすぎる。従って、例えば、十分に希釈された濃縮物中の高分子量分散剤は、複合体間に十分なスペースがあって凝集複合体を形成しないので、ブレンディングの問題がない。対照的に、低分子量分散剤は、複合体間のスペースが小さいので、高度に濃縮された組成物におけるブレンディングの問題を有するだろう。典型的な添加剤パッケージ濃度では、ブレンディングの問題は、分散剤の数平均分子量がポリイソブチレン誘導体化分散剤では約7000を超えるまで、またポリ(-オレフィン)誘導体化分散剤では約3000を超えるまでは起こらない。10

【0007】

従って、本発明の目的は、粘度を考慮するために従来利用できたより高分子量の無灰分散剤及び過塩基性金属清浄剤を含む濃縮添加剤パッケージ組成物を提供することである。本発明の他の目的は、良い安定性を有し、かつ相分離しない、高分子量の無灰分散剤及び過塩基性金属清浄剤を含有する濃縮物を提供することである。また、本発明の目的は、該濃縮物組成物の調製方法を提供することである。20

（発明の概要）

本発明は、希釈油、約8～40nmの流体力学的半径を有する少なくとも1のホウ素化又は非ホウ素化無灰分散剤、少なくとも1の過塩基性金属清浄剤、及び少なくとも1の他の濃縮物添加剤を含んでなる相安定性の油脂性添加剤濃縮物に関する。無灰分散剤の過塩基性金属清浄剤に対する質量比は、約1:1～8:1であり、かつ活性成分基準の無灰分散剤と過塩基性金属清浄剤の合計は、前記濃縮物の総質量に基づいて約25～50wt%である。本発明では、特に特定しない限り、無灰分散剤、過塩基性清浄剤及び他の濃縮物添加剤の量は、活性成分基準についてである。20

【0008】

また、本発明は、上述の添加剤濃縮物の調製方法に関する。本発明の発明者らは、驚くべきことに、高分子量の無灰分散剤又は過塩基性清浄剤を、最初に少なくとも1の濃縮物添加剤と混ぜると、その濃縮物は容易にブレンドでき、かつワイセンベルグ効果が観察されないことを発見した。さらに、無灰分散剤を最初に他の添加剤と混合し、最後に清浄剤をブレンドすると、相分離の傾向が有意に減少する。本発明は、粘度及び相分離の問題のために従来利用できたより高分子量の無灰分散剤を含有する濃縮添加剤パッケージ組成物を提供するものと考えられる。30

【0009】

（詳細な説明）

本発明は、高分子量の分散剤及び過塩基性金属清浄剤をブレンドして濃縮物を形成する場合の粘度増加及び相分離の問題を解決する。該濃縮物は、希釈油、約8～40nmの流体力学的半径を有する少なくとも1のホウ素化又は非ホウ素化無灰分散剤、少なくとも1の過塩基性金属清浄剤、及び少なくとも1の他の濃縮物添加剤を含む。無灰分散剤の金属清浄剤に対する質量比は、約1:1～8:1であり、かつ無灰分散剤と過塩基性金属清浄剤の合計は、前記濃縮物の総質量に基づいて約25～50wt%である。40

【0010】

発明者らは、無灰分散剤又は過塩基性清浄剤のどちらかを、最初に少なくとも1の他の添加剤と混ぜると、それらは容易にブレンドされ、かつワイセンベルグ効果を示さないことを発見した。さらに、分散剤を最初に少なくとも1の他の添加剤とブレンドし、最後に清浄剤をブレンドすると、該濃縮物は相分離が最小限であり或いは無く安定である。いかなる理論にも拘束するつもりではないが、最初に他の添加剤を分散剤又は清浄剤のどちらかと混ぜると、それらは分散剤又は清浄剤の結合部位と競合して、清浄剤と分散剤が50

複合体を形成するのを遮断すると考えられる。また、添加剤が、凝集複合体の形成を分散するのを助けると考えられる。従って、凝集複合体の形成を妨げるのは希釈ではなく、複合体の形成を妨げる本発明の濃縮物添加剤の特有の性質である。

【0011】

本発明の流体力学的半径は、分散剤のサイズを測る便利な手段である。流体力学的半径は、分散剤によって占有されるスペースの体積の尺度である。分散剤の流体力学的半径が長いほど、それは過塩基性金属清浄剤と複合化されている他の分散剤と相互作用しやすい。流体力学的半径の概念は、ただ分子量だけよりも分散剤によって占有される体積のより有用な尺度である。これは、分散剤によって占有される体積は、部分的に、ポリマー分散剤の分岐の量及び長さに依存するからである。多くの分岐を有する分散剤は、分子量の大部分が分岐に集中されるので、その流体力学的半径はあまり大きくない。対照的に、低分子量のポリマー分散剤は、ほとんど分岐がないので、大きい流体力学的半径を有し、かつ長いポリマー骨格鎖を有しうる。従って、ポリマー分散剤の相互作用をする傾向の良い指標は、分子量よりもむしろ流体力学的半径である。本発明で用いる分散剤の流体力学的半径は、従来濃縮物添加剤パッケージで用いているものより大きいと考えられる。

分散剤の流体力学的半径は、B.J.Bene及びR.Pecora, Dynamic Light Scattering(Krieger, Malabar, FL, 1990)及びD.E.Dahneke, Measurement of Suspended Particles by Quasieastic Light Scattering(Wiley, New York, 1983)に記載されている動的光散乱法(以後「DLS」)によって測定できる。本発明の分散剤は、0.1~1 wt%の濃度でヘプタン又は他の匹敵する溶媒中で測定すべきである。多くの分散剤で、測定温度は測定結果にほとんど影響がなく、温度は室温から60 の範囲でよい。しかし、エチレン系の分散剤については、流体力学的半径の測定は、60 で行って、エチレンセグメントの会合を排除すべきである。

【0012】

添加剤は、最初に分散剤又は清浄剤のどちらかと混合されることを条件に、濃縮物の成分としていずれのオーダーで混合してもよい。例えば、最初に分散剤と他の濃縮物添加剤と一緒に混ぜ、最後に清浄剤を加えるか、又は最初に清浄剤と他の濃縮物添加剤と一緒に混ぜ、それから分散剤を加える。好ましくは、濃縮物の安定性を高めるので、分散剤を最後に加える。

濃縮物が油脂性であるため、添加剤は油脂性キャリヤーの溶液中にあり、又はこのようなキャリヤーが別々に或いは両方与えられてよい。安定なキャリヤーの例は、詳細は後述するような潤滑粘度の油、及び脂肪族、ナフテン及び芳香族炭化水素である。

本発明の分散剤、清浄剤及び他の添加剤は、油脂性キャリヤー若しくは潤滑粘度の油中で「油溶性」又は「油分散性」でなければならないが、この記述は、それらが全割合において油中で可溶性、溶解性、混和性又は懸濁可能であることを意味しない。しかし、それは、潤滑油組成物が使用される環境でその意図した効果を発揮できる程度に十分に油中で安定かつ可溶性であることを意味する。さらに、後述するような他の添加剤をさらに取込むと、油溶性又は油分散性に影響しうる。

【0013】

本発明の濃縮物は、高温、すなわち周囲温度以上で調製される。ブレンディング温度は、約50 ~ 150 、好ましくは約50 ~ 120 、さらに好ましくは約60 ~ 120 、さらにもっと好ましくは約60 ~ 100 であるべきである。エネルギーは低温で保たれるが、実際上のことを考慮して、使用できる最も便利な温度を決定する。従って、周囲温度で固体のいずれの添加剤も使用され、通常、それを他の添加剤に加える前に油中に溶かすというよりもむしろそれが流動する温度までその温度を上昇させることがより便利である。100 又はそれ以上の温度が、このような温度でいずれの添加剤もより都合よく扱える場合に利用できる。

有利には、成分は、それらの均一混合物を達成するのに十分な時間ミキシング温度で保持される。これは、本発明では、通常2時間以内で達成できる。

【0014】

10

20

30

40

50

さらに、1以上潤滑油添加剤を、望ましくは全範囲の特性を与るために濃縮物に添加できる。これら添加剤は、好ましくは腐蝕防止剤、金属ジヒドロカービルジチオホスフェート、酸化防止剤、耐摩耗剤、摩擦調節剤、粘度調節剤、50未満のTBNを有する低塩基価金属清浄剤、及びそれらの混合物を含む。これらさらなる添加剤が加えられる温度は、特定の添加剤の安定性によって決まる。好ましくは、さらなる添加剤のブレンディング温度は、約50～85である。例えば、添加剤の1つが亜鉛ジヒドロカービルジチオホスフェートである場合は、ブレンディング温度は約60～85であるべきである。ホウ素は、濃縮物に、例えばホウ素化無灰分散剤の形態で、若しくは付加的なホウ素含有化合物の形態で又は両者で有用に供給されうる。

本発明の濃縮物は、いずれの簡便な方法でも潤滑油組成物に取込むことができる。従って、それぞれ、分散剤及び清浄剤の所望濃度で油にそれらを分散又は溶解させることによって、潤滑粘度の油に直接添加できる。このようなブレンディングは、周囲温度又は高温で起こる。代わりに、複合物を適切な油溶性溶媒及び基油と共にブレンドして、さらなる濃縮物を形成し、それから潤滑粘度の油と共にブレンドして最終潤滑油組成物を得ることができる。

【0015】

本発明の濃縮物は、典型的には、濃縮物の質量に基づき、(活性成分(A.I.)基準で)3～50質量%、好ましくは10～40質量%の分散添加剤、3～45質量%、好ましくは5～30質量%の過塩基性金属清浄剤を含む。濃縮物は、典型的には過塩基性金属清浄剤に対して活性成分基準の質量比が約0.1：1～12：1、好ましくは約0.5：1～10：1、さらに好ましくは約1：1～8：1、さらにもっと好ましくは約1：1～4：1の無灰分散剤を含む。

活性成分基準の清浄剤及び分散剤の合計は、典型的には濃縮物の総質量に基づいて約20～70wt%、好ましくは約25～60wt%、さらに好ましくは約25～55wt%、さらにもっと好ましくは約30～55wt%、さらに好ましくは約30～50wt%、さらにもっと好ましくは約35～50wt%である。

【0016】

実際の濃度(清浄剤と分散剤の合計)は、部分的に、分散剤のサイズによって決まる。分散剤サイズが大きい、例えば、流体力学的半径が15～40nmの場合、本発明の実用濃度は、典型的には約25～40wt%の範囲である。分散剤のサイズが小さい、例えば、流体力学的半径が約8～40nmの場合、実用濃度は、典型的には約30～50wt%である。

好ましい実施形態では、過塩基性清浄剤は、ブレンディングプロセスへの導入前に、過塩基性清浄剤に対して約1～50wt%の、約500～6000の数平均分子量を有するポリアミン誘導体化ポリ(イソブチレン)無灰分散剤及び約300～2500の分子量を有するポリ(イソブチレン)無水コハク酸からなる群より選択される前処理添加剤で前処理される。好ましくは、前処理添加剤は、約300～2500の分子量を有するポリ(イソブチレン)無水コハク酸である。

以下、本発明の構成成分についてさらに詳細に説明する。

【0017】

(無灰分散剤)

本発明の濃縮物の高分子量無灰分散剤は、ガソリン又はディーゼルエンジンにおけるデポジットの形成を減少させる目的で潤滑油に添加するのに有効として知られる範囲の無灰分散剤を包含する。好ましくは、「高分子量」分散剤は、3000～20,000のような3000以上の数平均分子量を有することを意味する。正確な分子量範囲は、分散剤に用いるポリマーのタイプによって決まる。例えば、ポリイソブチレン誘導体化分散剤では、高分子量分散剤は、約7000～20,000の数平均分子量を有することを意味する。

高分子量ポリ(-オレフィン)誘導体化分散剤は、約3000～20,000の分子量を有することを意味する。本発明の高分子量分散剤は、濃縮物を調製するのに必要な濃度の過塩基性金属清浄剤と共に、安定性の問題及びブレンディング時の粘度上昇をコントロールできないことのために従来は使用されていなかったと考えられる。

10

20

30

40

50

【0018】

上述したように、分散剤のサイズの有用な尺度は、流体力学的半径(R_H)である。本発明では、流体力学的半径は、10、12又は15~40nmのような約8~40nmの範囲でよい。分散剤についての上記範囲は、従来濃縮物で使用されていたものより大きいと考えられる。

典型的な市販の入手可能なポリイソブチレン系分散剤は、900~2300の範囲の数平均分子量を有し、無水マレイン酸(MW=98)で機能化され、かつ約100~350の分子量を有するポリアミンで誘導体化されたポリイソブチレンポリマーを含む。各分散剤は、分散剤当たり1.5~2.5のポリイソブチレンポリマーを含有する。従って、ポリイソブチレン誘導体化分散剤の分子量を計算でき、約1600~6300の範囲である。例えば、分散剤当たり平均約2.5ポリマーの分散剤では、分散剤の分子量は、2.5モルポリイソブチレン(MW=2300)+2.5モル無水マレイン酸(MW=98)+1モルポリアミン(350)で計算でき、約6300の分子量となる。比較のため、約5000の数平均分子量を有するポリイソブチレン系分散剤は、約5.5nmの流体力学的半径を有する。分散剤の分子量が出発原料から容易に計算できない場合、例えばより複雑な鎖伸長系では、分子量及び流体力学的半径の経験的な尺度を作成しなければならない。

【0019】

本発明の無灰分散剤は、粒子と会合して分散できる官能基を有する油溶性ポリマー長鎖炭化水素骨格を含む。典型的には、分散剤は、しばしば架橋基によってポリマー骨格に結合されたアミン、アルコール、アミド、又はエステル極性部位を含む。無灰分散剤は、例えば、モノ及びジカルボン酸又はそれらの誘導体で置換された長鎖炭化水素の油溶性塩、エステル、アミノエステル、アミド、イミド、及びオキサゾリン；長鎖炭化水素のチオカルボキシレート誘導体；直接結合されたポリアミンを有する長鎖脂肪族炭化水素；及び長鎖置換フェノールとホルムアルデヒド及びポリアルキレンポリアミンとの縮合によって生成されるマンニッヒ縮合生成物；から選択することができる。

【0020】

本発明に用いられる長鎖炭化水素置換モノ-又はジカルボン酸原料、すなわち、酸、無水物、又はエステルは、長鎖炭化水素、一般にはポリオレフィンを含み、ポリオレフィン1モル当たり少なくとも平均0.8(例えば約0.8~2.0)、一般に約1.0~2.0、好ましくは1.05~1.25、1.1~1.2モルの、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、クロロマレイン酸、フマル酸ジメチル、無水クロロマレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸等のような又は不飽和C₄~C₁₀ジカルボン酸、又はそれらの無水物又はエステルで置換されている。

【0021】

不飽和ジカルボン酸との反応に好ましいオレフィンポリマーは、主要モル量のC₂~C₁₀、例えばC₂~C₅モノオレフィンを含むポリマーである。このようなオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、ペンテン、オクテン-1、スチレン等が挙げられる。ポリマーは、ポリイソブチレンのようなホモポリマー、及びエチレンとプロピレン；ブチレンとイソブチレン；プロピレンとイソブチレン；等のような2以上のこのようなオレフィンのコポリマーでよい。他のコポリマーとしては、少量の共重合モノマー、例えば1~10モル%が、C₄~C₁₈非共役ジオレフィン、例えばイソブチレンとブタンのコポリマー；又はエチレン、プロピレン及び1,4-ヘキサジエンのコポリマー；等であるものが挙げられる。

【0022】

ポリマー炭化水素を不飽和カルボン酸、無水物及びエステルと反応させる方法及びそれら化合物からの誘導体の調製法は、US-A-3087936、US-A-3172892、US-A-3215707、US-A-3231587、US-A-3272746、US-A-3275554、US-A-338102、US-A-3442808、US-A-356804、US-A-3912764、US-A-4110349、US-A-4234435及び4GB-A-1440219に開示されている。

好ましい種類の無灰分散剤は、高度(例えば>30%)の末端ビニリデン不飽和を有し、US

10

20

30

40

50

-A-5128056、5151204、5200103、5225092、5266223、5334775；WO-A-94/19436、94/13709；及びEP-A-440506、513157、513211に記載されている新しいメタロセン触媒化学を用いて調製されるエチレン-オレフィンコポリマー及び-オレフィンホモ-、コ-、及びターポリマーである。これら分散剤は、KV100に対するCCS粘度の比率に現れるように、優れた粘度特性を有すると記載されている。

【0023】

ここで、用語「-オレフィン」は、次式のオレフィンを示し、

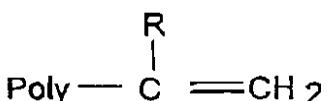
【化1】



10

式中、R'は、好ましくはC₁～C₁₈アルキル基である。末端ビニリデン不飽和量は、次構造のポリマー中の存在を表し：

【化2】



式中、Polyはポリマー鎖であり、Rは典型的にはC₁～C₁₈アルキル基、通常メチル又はエチルである。好ましくは、ポリマーは、末端ビニリデン不飽和を有する少なくとも50%、最も好ましい少なくとも60%のポリマー鎖を有する。WO-A-94/19426に示されるように、エチレン/1-ブテンコポリマーは、通常高々約10パーセントの鎖を終結させるビニル基、及び鎖の釣り合いで内部モノ-不飽和を有する。不飽和の性質は、FTIR分光学分析、滴定又はC-13NMRで決定できる。

20

【0024】

油溶性ポリマー炭化水素骨格は、ホモポリマー(例えば、ポリプロピレン)又は2以上のこのようなオレフィンのコポリマー(例えば、エチレンと、プロピレン若しくはブチレンのような-オレフィンとのコポリマー、又は2つの異なる-オレフィンのコポリマー)でよい。他のコポリマーとしては、少モル量の共重合モノマー、例えば1～10モル%が、C₃～C₂₂非共役ジオレフィンのような、-ジエンであるもの(例えば、イソブチレンとブタジエンのコポリマー、又はエチレン、プロピレン及び1,4-ヘキサジエン又は5-エチリデン-2-ノルボルネンのコポリマー)が挙げられる。本発明のアタクチックプロピレンオリゴマーは、約3000～10000の数平均分子量を有し、またポリエポキシドのようなヘテロポリマーも使用できる。

30

【0025】

1つの好ましい種類のオレフィンポリマーは、ポリブテン、具体的にはC₄精油所ストリームの重合化によって調製されるようなポリ-n-ブテンである。他の好ましい種類のオレフィンポリマーは、エチレン-オレフィン(EAO)コポリマーで、好ましくは1～50モル%エチレン、さらに好ましくは5～48モル%エチレンを含む。このようなポリマーは、1以上の-オレフィンを含むことができ、1以上のC₃～C₂₂ジオレフィンを含んでよい。エチレン含量が異なるEAOの混合物も使用できる。異なるポリマータイプ、例えばEAOは、混合又はブレンドして、またこれらから誘導される数平均分子量が異なるポリマーも混合又はブレンドすることができる。

40

【0026】

特に好ましいコポリマーは、エチレンブテンコポリマーである。

好ましくは、オレフィンポリマー及びコポリマーは、例えば次式で示されるかさ高い配位遷移金属化合物で：



式中、Lはかさ高い配位子；Aは脱離基、Mは遷移金属、かつm及びnは総配位子価が遷

50

移金属価に対応するような値であるメタロセン触媒を用いた種々の触媒重合化プロセスによって調製できる。好ましくは、触媒は、化合物が 1^+ 価状態でイオン化できるような4配位である。このような重合化、触媒、及び共触媒又は活性化剤は、参照によって本明細書に取込まれている、例えば、US-A-4530914、4665208、4808561、4871705、4897455、4937299、4952716、5017714、5055438、5057475、5064802、5096867、5120867、5124418、5153157、5198401、5227440、5241025；EP-A-129368、277003、277004、420436、520732；及びWO-A-91/04257、92/00333、93/08199、03/08221、94/07298及び94/13715に記載されている。

【0027】

油溶性ポリマー炭化水素骨格は、機能化されてポリマーの骨格に又はポリマー骨格からぶらさがっている1以上の基として官能基を取込むことができる。官能基は、典型的には極性であり、かつP、O、S、N、ハロゲン、又はホウ素のような1以上のヘテロ原子を含む。それは、置換反応によって、油溶性ポリマー炭化水素骨格の飽和炭化水素部分に結合し、又は付加若しくは環付加反応によって、オレフィンプロトンに結合することができる。代わりに、官能基は、ポリマー鎖末端の酸化又は開裂(例えば、オゾン分解によってのよう)に伴ってポリマーに取込まれうる。

10

【0028】

有用な機能化反応としては、オレフィン結合におけるポリマーのハロゲン化及び続くそのハロゲン化されたポリマーのエチレン性不飽和機能性化合物との反応(例えば、ポリマーがマレイン酸又は無水マレイン酸と反応するマレエーション(maleation))；ハロゲン化なしの“エン(ene)”反応による不飽和機能性化合物とのポリマーの反応；ポリマーの少なくとも1のフェノール基との反応(これは、マンニッヒ塩基型縮合における誘導体化を可能にする)；イソ又はネオ位にカルボニル基を導入するためのコッホ型反応を用いた不飽和点におけるポリマーの一酸化炭素との反応；フリーラジカル触媒を用いたフリーラジカル付加によるポリマーの機能性化合物との反応；フリーラジカル初期化による低分子量オレフィンと共に又は無い場合のポリマーと機能性化合物(例えば、無水マレイン酸)との共重合化；チオカルボン酸誘導体との反応；及び空気酸化法、エポキシ化、クロロアミノ化、又はオゾン分解によるポリマーの反応が挙げられる。

20

【0029】

そして、機能化された油溶性ポリマー炭化水素骨格を、さらにアミン、アミノアルコール、アルコール、金属化合物又はそれらの混合物のような求核反応物質で誘導体化して、対応の誘導体を形成することができる。機能化されたポリマーを誘導体化するための有用なアミン化合物は、少なくとも1のアミンを含み、かつ1以上の付加的なアミン又は他の反応基若しくは極性基を含むことができる。これらアミンは、ヒドロカービルアミンでよく、又は主にヒドロカービルアミンで、該ヒドロカービル基は他の基、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。特に有用なアミン化合物としては、モノ-及びポリアミン、例えば、分子中約2～60、都合よくは2～40(例えば、3～20)個の総炭素原子及び約1～12、都合よくは3～12、好ましくは3～9個の窒素原子のポリアルキレン及びポリオキシアルキレンポリアミンが挙げられる。アルキレンジハライドとアンモニアの反応によって調製されるもののようなアミン化合物の混合物は、有利に使用できる。好ましいアミンは脂肪族飽和アミンであり、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；ジエチレントリアミンのようなポリエチレンアミン；トリエチレンテトラミン；テトラエチレンペンタミン；及び1,2-プロピレンジアミンのようなポリプロピレンアミン；及びジ-(1,2-プロピレン)トリアミンが挙げられる。

30

【0030】

他の有用なアミン化合物としては、1,4-ジ(アミノメチル)シクロヘキサンのような脂環式ジアミン、及びイミダゾリンのようなヘテロ環窒素化合物がある。特に有用な種類のアミンは、US4,857,217；4,956,107；4,963,275；及び5,229,022に開示されているようなポリアミド及び関連アミド-アミンである。また、US4,102,798；4,113,639；4,116,876；及

40

50

びUK989,409に記載されているようなトリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン(THAM)も使用できる。デンドリマー(Dendrimer)、星様アミン、及び櫛構造アミンも使用できる。同様に、US5,053,152に開示されている縮合アミンも使用できる。機能化ポリマーは、EP-A-208,560; US4,234,435及びUS5,229,022に記載されているような従来法に従って、アミン化合物と反応する。

【0031】

機能化油溶性ポリマー炭化水素骨格は、一価及び多価アルコールのようなヒドロキシ化合物又はフェノール及びナフトールのような芳香族化合物によって誘導体化することもできる。多価アルコールは、例えばアルキレンラジカルが2~8個の炭素原子を含むアルキレングリコールが好ましい。他の有用な多価アルコールとしては、グリセロール、グリセロールのモノ-オレエート、グリセロールのモノステアレート、グリセロールのモノエチルエーテル、ペントエリスリトール、ジペントエリスリトール及びそれらの混合物が挙げられる。エステル分散剤も、アリルアルコール、ケイ皮アルコール、プロパルギルアルコール、1-シクロヘキサン-3-オール、及びオレイルアルコールのような不飽和アルコールから誘導できる。無灰分散剤を生成可能なさらに別の種類のアルコールは、エーテルアルコールを含み、例えば、オキシ-アルキレン、オキシ-アリーレンを包含する。それらは、150個までのオキシ-アルキレンラジカルを有するエーテルアルコールで例示され、アルキレンラジカルは1~8個の炭素原子を含む。エステル分散剤は、コハク酸のジ-エステル又は酸性エステル、すなわち部分的にエステル化されたコハク酸、及び部分的にエステル化された多価アルコール又はフェノール、すなわちフリーアルコール若しくはフェノール性ヒドロキシラジカルを有するエステルでよい。エステル分散剤は、例えばUS3,381,022に示されるようないくつかの公知の方法の1つによって調製できる。

10

20

30

【0032】

1つの好ましい群の分散剤は、ポリ(-オレフィン)分散剤である。それらは、本発明で、約3000~20,000、好ましくは約4000~15,000、さらに好ましくは約5000~10,000の数平均分子量、又は約6000~50,000、好ましくは約8,000~40,000、さらに好ましくは10,000~30,000の重量平均分子量を有するポリアミン誘導体化ポリ(-オレフィン)分散剤として好ましく使用される。分子量を測定する1つの便利な方法は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)であり、さらに分子量分布の情報を与える(W.W.Yau, J.J.Kirkland及びD.D.Bly, "Modern Size Exclusion Liquid Chromatography", Jhon Wiley and Sons, New York, 1979参照)。別の有用な、特に低分子量ポリマー用の方法は、蒸気圧浸透圧計である(例えばASTM D3592参照)。

。

【0033】

好ましい実施形態では、ポリ(-オレフィン)分散剤は、約4,000~15,000の数平均分子量又は約8,000~40,000の重量平均分子量を有するエチレン/ブテン-オレフィンポリマーから誘導される。

別の好ましい群の無灰分散剤は、無水コハク酸基で置換されたポリイソブチレンから誘導され、またポリエチレンアミン、例えばテトラエチレンペントミン、ペントエチレン、例えばポリオキシプロピレンジアミン、トリスメチロールアミノメタン及びペントエリスリトール、及びそれらの組合せと反応される。1つの特に好ましい分散剤の組合せは、(A)無水コハク酸基で置換されたポリイソブチレンと、(B)ヒドロキシ化合物、例えばペントエリスリトール、(C)ポリオキシアルキレンポリアミン、例えばポリオキシプロピレンジアミン、又は(D)ポリアルキレンポリアミン、例えばポリエチレンジアミン及びテトラエチレンペントミンの組合せで、1モルの(A)に対して約0.3~約2モルの(B)、(C)又は(D)のいずれかを用いる。別の好ましい分散剤の組合せは、(A)ポリイソブチル無水コハク酸と(B)ポリアルキレンポリアミン、例えばテトラエチレンペントミン、及び(C)多価アルコール又はポリヒドロキシ置換脂肪族一级アミン、例えば米国特許第3,632,511号に記載されているようなペントエリスリトール又はトリスメチロールアミノメタンの組合せを含む。

40

50

【0034】

好ましくは、ポリアミン誘導体化ポリイソブチレン分散剤は、約7000～20000、好ましくは約9000～20,000、さらに好ましくは約12,000～20,000の数平均分子量、又は約17,000～50,000、好ましくは約20,000～40,000、さらに好ましくは約25,000～40,000の重量平均分子量を有する。

上記ポリイソブチレン誘導体化分散剤は、数平均分子量が約500～6000の場合は過塩基性清浄剤用の前処理添加剤としても使用できる。さらに、ポリイソブチレン置換無水物は、数平均分子量が約300～2500の場合は前処理添加剤としても使用できる。

【0035】

別の種類の無灰分散剤は、マンニッヒ塩基縮合生成物を含む。一般に、これらは、約1モルのアルキル置換モノ-又はポリヒドロキシベンゼンと約1～2.5モルのカルボニル化合物(例えば、ホルムアルデヒド及びパラホルムアルデヒド)及び例えばUS3,442,808に開示されているような約0.5～2モルのポリアルキレンポリアミンの縮合によって調製される。このようなマンニッヒ縮合生成物は、ベンゼン基上の置換基としてメタロセン触媒重合のポリマー生成物を含むか、又は、US3,442,808に示されていると同様の様式で無水コハク酸上で置換されたポリマーを含有する化合物と反応しうる。

メタロセン触媒系を用いて合成されるポリマーに基づく機能化及び/又は誘導体化オレフィンポリマーの例は、上記と同一の公報に記載されている。

【0036】

分散剤は、一般的にUS3,087,936及び3,254,025に教示されているホウ素化のような種々の慣習的な後処理によってさらに後処理できる。これは、アシル窒素含有分散剤を、該アシル化窒素組成物の各モルに対して約0.1原子比のホウ素からアシル化窒素組成物の窒素の各原子比に対して約20原子比のホウ素を与えるような量の、酸化ホウ素、ハロゲン化ホウ素、ホウ酸及びホウ酸エステルからなる群より選択されるホウ素化合物で処理することによって容易に達成される。通常、分散剤は、ホウ素化アシル窒素化合物の総質量に基づいて約0.05～2.0wt%、例えば0.05～0.7wt%のホウ素を含んでいる。無水ホウ酸ポリマー(主に(HBO₂)₃)のような生成物に見られるホウ素は、分散剤イミド及びジイミドに、アミン塩、例えばジイミドのメタホウ酸塩として結合すると考えられる。ホウ素化は、約0.05～4、例えば1～3wt%(アシル窒素化合物の質量に基づき)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窒素化合物に加え、135～190、例えば140～170で攪拌しながら1～5時間加熱後、窒素ストリッピングすることによって容易に行われる。代わりに、ホウ素処理は、ジカルボン酸原料とアミンとの熱反応混合物に、水を除去しながらホウ酸を加えることによっても行うことができる。

また、ホウ素は別々に、例えば、ポリマーが450～700の分子量を有するポリイソブチレン無水コハク酸から作られる、例えばホウ素エステルとして又はホウ素コハク酸イミドとして供給してもよい。

【0037】

油溶性金属清浄剤

金属含有又は灰形成清浄剤は、デポジットを減少させ又は排除するための清浄剤として、及び中和剤又はさび止めとしての両方の機能を果たし、それによって摩耗及び腐蝕を低減してエンジン寿命を延ばす。清浄剤は、通常、長い親水性尾部と共に極性頭部を含み、その極性頭部は酸性有機化合物の金属塩を含んでいる。塩は、それが通常正塩又は中性塩として記載される場合には実質的に化学量論量の金属を含むことができ、典型的には0～80の全塩基価又はTBN(ASTM D2896によって測定されよう)を有する。それは、酸化物又は水酸化物のような過剰の金属化合物を二酸化炭素のような酸性ガスと反応させることによって、大量の金属塩基を含むことができる。生成する過塩基性清浄剤は、金属塩基(例えば炭酸塩)ミセルの外層として中和清浄剤を含む。本発明の清浄剤は、150以上、典型的には約250～450又はそれ以上のTBNを有する過塩基性清浄剤である。

【0038】

10

20

30

40

50

本発明で用いることのできる清浄剤は、油溶性の過塩基性スルホネート、フェネート、硫化フェネート、チオホスホネート、サリチレート、及びナフテネート及び金属、特にアルカリ又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、カルシウム及びマグネシウムの他の油溶性カルボキシレートを包含する。最も一般的に用いられる金属は、カルシウム及びマグネシウムであり、両者とも潤滑油に使用される清浄剤中に存在し、またカルシウム及び/又はマグネシウムのナトリウムとの混合物である。特に便利な金属清浄剤は、約150～450のTBNを有する過塩基性カルシウムスルホネート、カルシウムフェネート及び硫化フェネート及びサリチレートである。本発明の実施においては、清浄剤の併用、例えばスルホネートとフェネート、及び過塩基性と中性清浄剤の併用も使用できる。

10

【0039】

スルホネートは、石油の留分から得られるもののような典型的にはアルキル置換芳香族炭化水素のスルホン化、又は芳香族炭化水素のアルキル化によって得られるスルホン酸から調製できる。例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、ジフェニル又はクロロベンゼン、クロロトルエン及びクロロナフタレンのようなそれらのハロゲン誘導体をアルキル化することによって得られるものが挙げられる。アルキル化は、触媒の存在下、約3～70個以上の炭素原子を有するアルキル化剤で行うことができる。アルカリール(alkaryl)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個以上の炭素原子、好ましくは約16～約60個の炭素原子を含んでいる。

【0040】

油溶性のスルホネート又はアルカリール(alkaryl)スルホン酸は、金属の酸化物、水酸化物、アルコキシド、カーボネート、カルボキシレート、スルフィド、ヒドロスルフィド、ニトレート、ボレート及びエーテルで中和される。金属化合物の量は、最終製品の所望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な量の約100～220wt%(好ましくは少なくとも125wt%)である。

20

フェノール及び硫化フェノールの金属塩は、酸化物又は水酸化物のような適宜の金属化合物との反応で調製され、かつ中性又は過塩基性生成物は、技術的に周知の方法で得ることができる。硫化フェノールは、フェノールをイオウ又は硫化水素、イオウモノハライド若しくはイオウジハライドのようなイオウ含有化合物と反応させて、一般的に2以上のフェノールがイオウ含有ブリッジで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って調製できる。

30

【0041】

清浄剤は、約4～40nm、好ましくは約4～30nm、さらに好ましくは約6～20nmの範囲の粒径サイズを有する。過塩基性金属分散剤の直径サイズは、I. Markovic, R.H. Ottewill, I. D. J. Cebula, I. Field及びJ. F. Marsh, 「炭酸カルシウムの非水性分散剤に関する小角中性子散乱の研究」, Colloid & Polymer Science, 262:648-656(1984)に記載のような小角中性子散乱法を用いて測定できる。

【0042】

潤滑粘度の油

本発明の濃縮物の製造又はそれから潤滑油組成物を製造するのに有用な潤滑粘度の油は、天然(植物、動物又は鉱物)油及び合成潤滑油及びそれらの混合物から選択できる。それは、軽い留出鉱油から、ガスエンジン油、鉱物潤滑油、モータービークル油、及びヘビーデューティーディーゼル油のような重い潤滑油までの粘度範囲である。一般的に油の粘度は、100で2センチストークス～30センチストークス、特に5センチストークス～20センチストークスの範囲である。

40

【0043】

天然油としては、動物油及び植物油(例えば、ヒマシ油、ラード油)、液体石油、及び水素化精製され、溶媒処理され又は酸処理された、パラフィン系、ナフテン系及びパラフィン-ナフテン混合系の鉱物潤滑油が挙げられる。石炭又はシェールから誘導される潤滑粘度の油も有用な基油である。

50

合成潤滑油としては、重合化及び共重合化オレフィン(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)；ポリフェニル(例えばビフェニル、ターフェニル、アルキル化ポリフェノール)；及びアルキル化ジフェニルエーテル及びアルキル化ジフェニルスルフィド及びその誘導体；それらの類似体及び同族体のような炭化水素油及びハロ置換炭化水素油が挙げられる。

【0044】

末端ヒドロキシル基がエステル化、エーテル化等で変性されているアルキレンオキシドポリマー及びインターポリマー及びそれらの誘導体は、別種類の公知の合成潤滑油を構成する。これらは、エチレンオキシド又はプロピレンオキシドの重合化によって調製されるポリオキシアルキレンポリマー、これらポリオキシアルキレンポリマーのアルキル及びアリールエーテル(例えば、1000の平均分子量を有するメチルポリイソブロピレングリコールエーテル、500～1000の分子量を有するポリ-エチレングリコールのジフェニルエーテル、1000～1500の分子量を有するポリプロピレングリコールのジエチルエーテル)；及びそれらのモノ-及びポリカルボン酸エステル、例えば、酢酸エステル、混合C₃～C₈脂肪酸エステル及びテトラエチレングリコールのC₁₃オキソ酸ジエステルによって例示される。

【0045】

別の好適な種類の合成潤滑油は、ジカルボン酸(例えば、フタル酸、コハク酸、アルキルコハク酸及びアルケニルコハク酸、マレイン酸、アゼライン酸、スペリン酸、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、種々のアルコール(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)のエステルを包含する。これらエステルの特定の例としては、ジブチルアジペート、ジ(2-エチルヘキシル)セバセート、ジ-n-ヘキシルフマレート、ジオクチルセバセート、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、ジエイコシルセバセート、リノール酸ダイマーの2-エチルヘキシルジエステル、及び1モルのセバシン酸を2モルのテトラエチレングリコールと2モルの2-エチルヘキサン酸と反応させて生成される複合エステルが挙げられる。

【0046】

合成潤滑油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から生成されるもの及び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及びトリペンタエリスリトールのようなポリオールエステルをも包含する。

ポリアルキル-、ポリアリール-、ポリアルコキシ-、又はポリアリールオキシロキサン油及びシリケート油のようなシリコン系油は、合成潤滑油の別の有用な種類を構成し；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-ペントキシ)ジシロキサン、ポリ(メチル)シロキサン及びポリ(メチルフェニル)シロキサンが挙げられる。他の合成潤滑油としては、リン含有酸の液体エステル(例えばトリクレシルホスフェート、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)及びポリマー-テトラヒドロフランが挙げられる。

【0047】

本発明の潤滑油には、非精製、精製及び再精製油を使用できる。非精製油は、天然又は合成原料からさらに精製処理せずに直接得られるものである。例えば、単式蒸留操作から直接得られるシェール油、蒸留から直接得られる石油又はエステル化プロセスから直接得られるエステル油で、さらに処理しないで用いられるのが非精製油である。精製油は、それ

10

20

30

40

50

らがさらに1以上の精製工程で処理され、1以上の特性を改善されることを除き、非精製油と同様である。蒸留、溶媒抽出、酸若しくは塩基抽出、ろ過及びパーコレーションのような精製法の多くは、当業者には公知である。再精製油は、既に使用された精製油に、精製油を得るのに使用したのと同様の処理を施すことによって得られる。このような再精製油は、再生又は再処理油としても知られ、使用済み添加剤及び油分解生成物の除去法でさらに処理されることが多い。

【0048】

他の添加剤成分

上述したように、本発明の複合材にさらに添加剤を取込んで特定の要求に合致させることができる。潤滑油組成物に取込むことのできる添加剤の例としては、金属さび防止剤、粘度指数改良剤、腐蝕防止剤、他の酸化防止剤、摩擦調節剤、他の分散剤、消泡剤、耐摩耗剤、流動点降下剤、及び防さび剤が挙げられる。以下、いくつかについてさらに詳述する。

10

【0049】

ジヒドロカービルジチオホスフェート金属塩は、耐摩耗及び抗酸化剤として頻繁に使用される。金属はアルカリ又はアルカリ土類金属、又はアルミニウム、鉛、スズ、モリブデン、マグネシウム、ニッケル又は銅でよい。亜鉛塩は、潤滑油組成物の総質量に基づき、0.1～1.0、好ましくは0.2～2wt%の量で潤滑油に最も一般的に使用される。それらは、公知の方法に従い、通常、1以上のアルコール又はフェノールとP₂S₅の反応によって、まずジヒドロカービルジチオリン酸(DDPA)を形成し、それから生成したDDPAを亜鉛化合物で中和することによって調製できる。例えば、ジチオリン酸は、一級及び二級アルコールの混合物を反応させて作ることができる。代わりに、1つのジチオリン酸のヒドロカービル基はもっぱら二級の性質であり、かつその他のジチオリン酸のヒドロカービル基はもっぱら一級の性質であるような複数のジチオリン酸を調製することができる。亜鉛塩を作るために、いずれの塩基性又は中性亜鉛化合物も使用できるが、酸化物、水酸化物及び炭酸塩が最も一般的に使用される。市販の添加剤は、中和反応で過剰の塩基性亜鉛化合物を使用するため、過剰の亜鉛を含んでいることが多い。

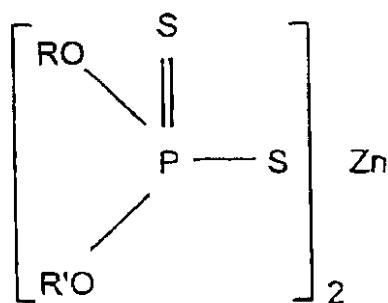
20

【0050】

好ましい亜鉛ジヒドロカービルジチオホスフェートは、ジヒドロカービルジチオリン酸の油溶性塩であり、次式で示され；

30

【化3】



40

式中、R及びR'は、1～18、好ましくは2～12個の炭素原子を含む同一又は異なるヒドロカービルラジカルであり、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(Alkaryl)及び脂環式ラジカルを含みうる。R及びR'にして特に好ましい基は、2～8個の炭素原子のアルキル基である。従って、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、ブテニルである。油溶性を得るために、ジチオリン酸中の炭素原子(すなわちR及びR')の総数は、一般に約5以上である。従って、亜鉛ジヒドロカービルジチオホスフェートは、亜鉛ジアルキルジチオホスフェートを含みうる。

50

【0051】

酸化防止剤又は抗酸化剤は、使用中鉱油が劣化する傾向を減少させる。酸化的劣化は、潤滑油中のスラッジ、金属表面上のワニス様デポジット、及び粘度増加によって証明できる。このような酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール、好ましくはC₅～C₁₂アルキル側鎖を有する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、油溶性フェネート及び硫化フェネート、リン酸硫化又は硫化炭化水素、リン酸エステル、金属チオカルバメート、US4,867,890に記載されているような油溶性銅化合物、及びモリブデン含有化合物が挙げられる。

【0052】

窒素に直接結合する少なくとも2つの芳香族基を有する芳香族アミンは、酸化防止用によく使用される別の種類の化合物を構成する。これら物質は少量で使用できるが、本発明の好ましい実施形態ではこれら化合物は無い。それらは、好ましくはほんの少量、すなわち0.4wt%までの量で使用され、さらに好ましくは組成物の他の成分から不純物として生じる量以外には全く避けるのがよい。

10

【0053】

1つのアミン性窒素に直接結合する少なくとも2つの芳香族基を有する典型的な油溶性芳香族アミンは、6～16個の炭素原子を含む。アミンは2つ以上の芳香族基を含んでよい。2つの芳香族基が共有結合によって又は原子若しくは基(例えば、酸素若しくはイオウ原子、又は-CO-、-SO₂-若しくはアルキレン基)によって結合され、かつ2つが1つのアミン性窒素に直接結合されている、全部で少なくとも3つの芳香族基を有する化合物も、窒素に直接結合する少なくとも2つの芳香族基を有する芳香族アミンとみなされる。芳香環は、典型的には、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、及びニトロ基からなる群より選択される1つ以上の置換基で置換されている。このような1つのアミン性窒素に直接結合する少なくとも2つの芳香族基を有するいずれの油溶性芳香族アミンの量も、好ましくは0.4wt%活性成分を超えないべきである。

20

【0054】

好適な粘度調節剤の代表的な例は、ポリイソブチレン、エチレンと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、スチレンとアクリル酸エステルとのインターポリマー、及びスチレン/イソブレン、スチレン/ブタジエン、及びイソブレン/ブタジエンの部分水素化コポリマー、並びにブタジエン及びイソブレンの部分水素化ホモポリマーである。

30

【0055】

完成油の他の成分と適合する摩擦調節剤及び低燃費剤も含むことができる。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、二量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；及びアルコキシル化アルキル置換モノ-アミン、ジアミン及びアルキルエーテルアミン、例えば、エトキシル化獸脂アミン及びエトキシル化獸脂エーテルアミンである。

40

【0056】

粘度指数改良剤分散剤は、粘度指数改良剤として及び分散剤としての両機能を果たす。粘度指数改良剤分散剤の例としては、アミンの反応生成物、例えば、ヒドロカービル置換モノ-又はジカルボン酸を有するポリアミンが挙げられ、該ヒドロカービル置換基は、その化合物に粘度指数改良特性を与えるのに十分な長さの鎖を含んでいる。一般に、粘度指数改良剤分散剤は、例えば、ビニルアルコール又はC₃～C₁₀不飽和モノ-カルボン酸又はC₄～C₁₀ジ-カルボン酸と、4～20個の炭素原子を有する不飽和窒素含有モノマーとのC₄～C₂₄不飽和エステルポリマー；アミン、ヒドロキシアミン又はアルコールで中和された、不飽和C₃～C₁₀モノ-又はジ-カルボン酸とのC₂～C₂₀オレフィンポリマー；又はエチレンのC₃～C₂₀オレフィンとのポリマーで、さらにC₄～C₂₀不飽和窒素含有モノマーをその上にグラフトするか、又はそのポリマー骨格上に不飽和酸をグラフトし、そ

50

れからそのグラフトされた酸のカルボン酸基をアミン、ヒドロキシアミン又はアルコールと反応させたポリマーでありうる。

分散剤及び粘度指数改良剤分散剤の例は欧州特許明細書第24146Bに見られる。

【0057】

流動点降下剤は、潤滑油流れ改良剤としても知られるが、流体が流れ、或いは注ぐことができる最小温度を低下させる。このような添加剤は周知である。流体の低温流動性を改良する典型的な添加剤は、C₈ ~ C₁₈ジアルキルフマレート/ビニルアセテートコポリマー、及びポリメタクリレートである。発泡の制御は、ポリシロキサン型の消泡剤、例えはシリコーン油又はポリジメチルシロキサンによって行うことができる。

上述の添加剤のいくつかは、非常に多数の効果を与えることができ；従って、例えは、単一の添加剤は分散剤・酸化防止剤として作用しうる。このアプローチは周知であり、本明細書でこれ以上詳細に述べる必要はない。

【0058】

潤滑濃縮物が1以上の上記添加剤を含む場合、各添加剤は、通常、添加剤がその所望の機能を果たすことのできる量で基油にブレンドされる。

上記添加剤の量は、過塩基性金属清浄剤、無灰分散剤及び希釈油以外、約0.1 ~ 5.0 wt %、好ましくは約0.2 ~ 4.0 wt %、さらに好ましくは約0.5 ~ 3.0 wt %、さらにもっと好ましくは約1 ~ 2.0 wt %の範囲でよい。

【0059】

さらに、濃縮物は、完成潤滑油組成物が5 ~ 25質量%、好ましくは5 ~ 18質量%、典型的には10 ~ 15質量%の濃縮物を利用し、その残りは潤滑粘度の油であるような濃度で潤滑油に添加できる。ランクケース潤滑油に使用される場合のこのような添加剤の代表的な有効量を以下にリストした。リストしたすべての値は、質量パーセント活性成分として示されている。

【0060】

【表1】

| 添加剤 | 質量% | 質量% |
|---------------------|---------|------------|
| | (広い) | (好ましい) |
| 無灰分散剤 | 0.1-20 | 1-8 |
| 金属清浄剤 | 0.1-15 | 0.2-9 |
| 腐蝕防止剤 | 0-5 | 0-1.5 |
| 金属ジヒドロカー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 |
| 流動点降下剤 | 0.01-5 | 0.01-1.5 |
| 消泡剤 | 0-5 | 0.001-0.15 |
| 耐摩耗助剤 | 0-1.0 | 0-1.5 |
| 摩擦調節剤 | 0-5 | 0.1-4 |
| 粘度調節剤 | 0.01-10 | 0.25-3 |
| 基原料油 | バランス | バランス |

【0061】

ここで、すべての質量パーセントは(特に言及されない限り)、添加剤の活性成分(A.I.)含量に基づき、及び/又はいずれかの添加剤パッケージの総質量、又は各添加剤のA.I.質量プラス油又は希釈剤の質量の合計である式に基づく。

以下、本発明を実施例を参照してさらに詳述するが、実施例は限定する目的ではなく、例示のためである。

【0062】

(実施例1)

(ブレンド化合物)

以下の実施例では、以下の分散剤、清浄剤及び添加剤をフレンドすることによって油脂性添加剤濃縮物を調製した。分散剤は、WO-A-94/13709に記載の方法に従って、コッホ反応

10

20

30

40

50

で導入されたカルボニル基でエチレン-ブテンコポリマー(4.6 wt % エチレン)を機能化することによって調製し、ポリアミンで誘導体化し、かつホウ素化した。該分散剤の数平均分子量は約 6000 であり、60 で動的光散乱法によって測定した流体力学的半径は、約 30 ~ 40 nm であった。TBN が 400 のマグネシウムスルホネート含有過塩基性清浄剤は、小角中性子散乱法で測定した直径が 10 ± 2 nm であった。分散剤の清浄剤に対する質量比は、活性成分基準で 3 : 1 であり、活性成分基準の過塩基性清浄剤と無灰分散剤の合計は、濃縮物の総質量に基づいて約 27 wt % である。

この実施例で用いた濃縮物添加剤は、消泡剤、酸化防止剤、解乳化剤、亜鉛ジヒドロカービルジチオホスフェート及び摩擦調節剤を含んでいた。

【0063】

(実施例 2)

(ブレンディング処理)

油脂性濃縮物のブレンディング処理は 60 で行った。分散剤の最後の処理で、過塩基性清浄剤を実施例 1 に記載の濃縮物添加剤と混ぜて、約 1 時間混合させた。そして、分散剤を添加してさらに 1 時間ブレンドした。そのブレンドをワイセンベルグ効果について観察した。ブレンドを 60 で 8 週間貯蔵し、それから相分離の指標である沈降物含量について調べた。

清浄剤の最後の処理で、分散剤を最初に約 1 時間濃縮物添加剤と混合し、次いで清浄剤と混合すること以外、同一の方法を使用した。

【0064】

上記処理に加え、清浄剤を該ブレンドと混ぜる前に、任意に前処理添加剤と 8 時間 95 で混合した。前処理添加剤は、約 2300 の数平均分子量を有するポリ(イソブチレン)無水コハク酸だった。前処理添加剤を清浄剤の総質量に基づいて 10 wt % でブレンドした。濃縮物についてのブレンディング結果を下表 1 に示す。

【0065】

【表 2】

表 1

| ブレンディング処理 | 前処理 添加剤 | ブレンド性 (ワイセンベルグ) | wt%沈降物 (60°Cで8週間) |
|-----------------------------------|------------|-----------------------------|----------------------|
| 分散剤最後 | なし | 混ざり合う(ワイセンベルグなし) | 1.7% |
| 分散剤最後 | あり | 混ざり合う(ワイセンベルグなし) | 0.2% |
| 清浄剤最後 | なし | 混ざり合う(ワイセンベルグなし) | 0.01% |
| 清浄剤最後 | あり | 混ざり合う(ワイセンベルグなし) | 痕跡 |
| 対照(米国特許第 4,938,880号の 通常のもの) | なし | 混ざり合わない (大きい ワイセンベルグ) | N/A (混ざり合わない) |

【0066】

表 1 の結果は、従来法を使用した場合(すなわち、添加剤を加える前に分散剤と清浄剤と一緒に混合する)、濃縮物は混ざり合わない。しかし、添加剤を最初に清浄剤又は分散剤のどちらかと混合すると、濃縮物は混ざり合う。また、結果は、驚くべきことに、かつ予想外に、分散剤を最後にブレンドすると、沈降物の量がかなり減少することを示している。さらに、結果は、清浄剤をポリイソブチレン無水コハク酸で前処理することによって、沈降物の量が減少することを示している。従って、本方法の手順によって、高分子量の分散剤及び過塩基性清浄剤を添加剤パッケージで用いる濃度で使用できる。

【0067】

前記は本発明の例示であり、その制限と解釈されない。本発明は、ここに包含されるべき

10

20

30

40

50

特許請求の範囲の均等物と共に特許請求の範囲によって定義される。

フロントページの続き

| (51) Int.Cl. | F I |
|------------------------|--------------|
| C 10 N 20/04 (2006.01) | C 10 N 20:04 |
| C 10 N 20/06 (2006.01) | C 10 N 20:06 |
| C 10 N 30/00 (2006.01) | C 10 N 30:00 |
| C 10 N 40/04 (2006.01) | C 10 N 40:04 |
| C 10 N 40/25 (2006.01) | C 10 N 40:25 |
| C 10 N 70/00 (2006.01) | C 10 N 70:00 |

(74)代理人 100096194
 弁理士 竹内 英人

(74)代理人 100074228
 弁理士 今城 俊夫

(74)代理人 100084009
 弁理士 小川 信夫

(74)代理人 100082821
 弁理士 村社 厚夫

(74)代理人 100086771
 弁理士 西島 孝喜

(74)代理人 100084663
 弁理士 箱田 篤

(72)発明者 エマート ジェイコブ アイザック
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 11218 ブルックリン アーガイル ロード 484

(72)発明者 マクドナルド イザベル ピー
 イギリス オーエックス12 8エルディー ウォンテージ イースト ヘンドレッド ホーロン
 レーン ムットリー コッテージ(番地なし)

審査官 安田 周史

(56)参考文献 特開昭64-056790(JP, A)
 特開平08-209178(JP, A)
 特開平01-304186(JP, A)
 特開平05-279686(JP, A)
 特開平09-100485(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10M 177/00
 C10M 133/16
 C10M 143/00
 C10M 143/06
 C10M 159/20