

(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2020-15897

(P2020-15897A)

(43) 公開日 令和2年1月30日(2020.1.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 1 O M 159/12 (2006.01)	C 1 O M 159/12	4 H 1 O 4
C 1 O M 169/04 (2006.01)	C 1 O M 169/04	
C 1 O N 20/02 (2006.01)	C 1 O N 20:02	
C 1 O N 20/04 (2006.01)	C 1 O N 20:04	
C 1 O N 20/06 (2006.01)	C 1 O N 20:06 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

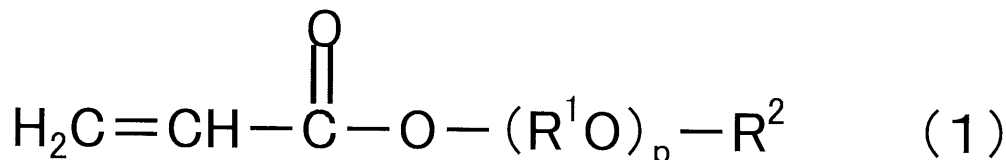
(21) 出願番号 特願2019-105832 (P2019-105832)	(71) 出願人 000002288 三洋化成工業株式会社
(22) 出願日 令和1年6月6日 (2019.6.6)	京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(31) 優先権主張番号 特願2018-133317 (P2018-133317)	(72) 発明者 羽田 晃輔 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
(32) 優先日 平成30年7月13日 (2018.7.13)	(72) 発明者 吉田 賢佑 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国 (JP)	(72) 発明者 石橋 葵 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
	Fターム(参考) 4H104 BA07A BB31A BE02R CB08R DA02A EA01C EA02A EA03C LA01 LA02 PA41

(54) 【発明の名称】 潤滑油添加剤及び潤滑油組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】増粘性が低く、スラッジ分散性能に優れた潤滑油添加剤及び潤滑油組成物の提供。

【解決手段】下記一般式(1)で表されるアルキルアクリレート(a)と特定のポリアミン(b)とのマイケル付加反応生成物(A)を含む潤滑油添加剤。



【式(1)中、R¹は各々独立に炭素数2~4の直鎖又は分岐アルキレン基であり、pは0~20の整数であり、pが2以上の整数である場合に複数ある(R¹O)は同一であっても異なっていてもよく、R²は炭素数1~44の直鎖又は分岐アルキル基を表す】

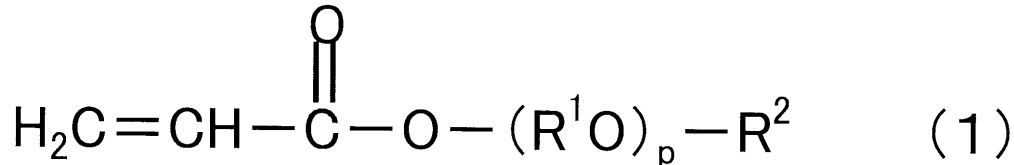
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で表されるアルキルアクリレート(a)と下記一般式(2)で表されるポリアミン(b)とのマイケル付加反応生成物(A)を含む潤滑油添加剤。

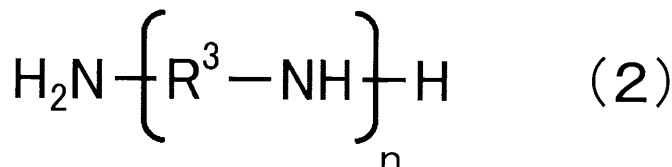
【化 1】



10

[式(1)中、 R^1 は各々独立に炭素数2~4の直鎖又は分岐アルキレン基であり、 p は0~20の整数であり、 p が2以上の整数である場合に複数ある(R^1O)は同一であっても異なってもよく、 R^2 は炭素数1~44の直鎖又は分岐アルキル基を表す]

【化 2】



20

[式(2)中、 R^3 は炭素数2~5の直鎖又は分岐アルキレン基を表し、 n は1~10の整数を表し、 n が2以上の場合の R^3 は同一でも異なってもよい]

【請求項 2】

前記反応生成物(A)の重量平均分子量が300~5,000である請求項1に記載の潤滑油添加剤。

【請求項 3】

前記反応生成物(A)が、アルキルアクリレート(a)とポリアミン(b)とのモル比率[(a)/(b)]が1~6でマイケル付加させて得られた生成物である請求項1又は2に記載の潤滑油添加剤。

30

【請求項 4】

アルキルアクリレート(a)の溶解性パラメーターが8.3~11(cal/cm^3)^{1/2}である請求項1~3のいずれか1項に記載の潤滑油添加剤。

【請求項 5】

請求項1~4のいずれか1項に記載の潤滑油添加剤及び基油(O)を含む潤滑油組成物。

【請求項 6】

前記基油(O)の100の動粘度が1~15 mm^2/s であり、かつ前記基油(O)の粘度指数が90~150である請求項5に記載の潤滑油組成物。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は潤滑油添加剤及び潤滑油組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

石油危機を契機に実施され始めた自動車の低燃費化は、資源保護及び環境保護の観点から、依然重要課題の一つであり、そのニーズは近年ますます大きくなってきている。自動

50

車の燃費向上は、車体重量の軽量化、エンジンの燃焼改善及びエンジンや駆動系の低摩擦化により行われてきた。エンジンの低摩擦化には、動弁系機構の改良、摺動部材の表面粗さ低減、及び低燃費の内燃機関用潤滑油組成物（エンジン油）の使用などがある。

これらの中で、低燃費エンジン油の使用は、費用対効果に優れていることから、市場においても一般的になりつつある。エンジン油による低燃費対策としてはピストン系や軸受部などの流体潤滑条件下における摩擦損失の低減を意図した低粘度化が検討されている。

一方、エンジン油の低粘度化はエンジン各部での摩耗の増大を引き起こす原因ともなる。そこで、エンジン油の低粘度化に伴う摩擦損失の低減や摩耗防止の目的で添加剤が添加される。添加剤としては例えばコハク酸イミド系化合物、コハク酸アミド系又はこれらのホウ素化誘導体（例えば特許文献 1～3 参照）等が知られている。

しかしながら、特許文献 1～3 で開示された添加剤は、増粘性が高く、燃焼時に生成するディーゼルスーツや、エンジン油が酸化劣化して生じるスラッジ等を細かく分散させて、それらがエンジン部品に付着することを防ぎ、ピストンの清浄性を向上させる効果（スラッジ分散性能）が不十分という問題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開平 7 - 251056 号公報

【特許文献 2】特開平 9 - 176673 号公報

【特許文献 3】特開 2005 - 162968 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、増粘性が低く、スラッジ分散性能に優れた潤滑油添加剤及び潤滑油組成物を提供することを目的とする。

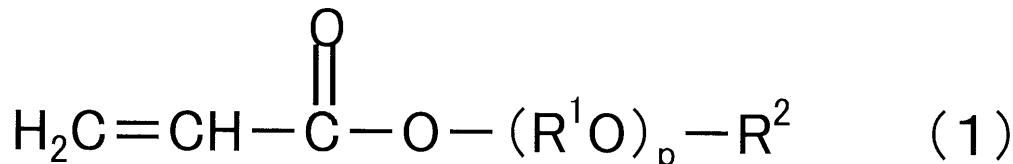
【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、これらの問題点を解決するべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

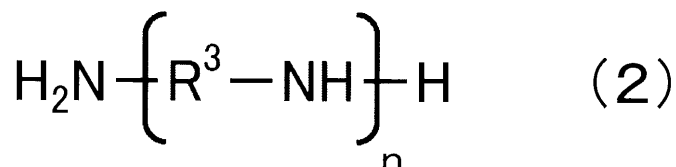
すなわち本発明は、下記一般式（1）で表されるアルキルアクリレート（a）と下記一般式（2）で表されるポリアミン（b）とのマイケル付加反応生成物（A）を含む潤滑油添加剤である。

【化 1】



【式（1）中、R¹ は各々独立に炭素数 2～4 の直鎖又は分岐アルキレン基であり、p は 0～20 の整数であり、p が 2 以上の整数である場合に複数ある（R¹O）は同一であっても異なってもよく R² は炭素数 1～4 の直鎖又は分岐アルキル基を表す】

【化 2】



10

20

30

40

50

[式(2)中、 R^3 は炭素数2～5の直鎖又は分岐アルキレン基を表し、 n は1～10の整数を表し、 n が2以上の場合の R^3 は同一でも異なってもよい]

【発明の効果】

【0006】

本発明により、増粘性が低く、スラッジ分散性能に優れた潤滑油添加剤及び潤滑油組成物を提供することが出来る。

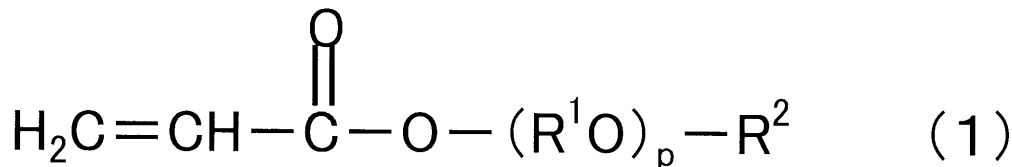
【発明を実施するための形態】

【0007】

本発明の潤滑油添加剤は、下記一般式(1)で表されるアルキルアクリレート(a)と下記一般式(2)で表されるポリアミン(b)とのマイケル付加反応生成物(A)を含む。

10

【化1】



20

【0008】

上記式(1)中、 R^1 は各々独立に炭素数2～4の直鎖又は分岐アルキレン基を表し、具体的には、エチレン基、 n -プロピレン基、イソプロピレン基、イソプロピリデン基及び n -ブチレン基等が挙げられ、スラッジ分散性能の観点から好ましくはエチレン基である。

p は0～20の整数であり、スラッジ分散性能の観点から好ましくは0～10の整数である。

p が2以上の整数である場合に複数ある (R^1O) は同一であっても異なってもよく、 $(R^1O)_p$ 部分はランダム結合でもブロック結合でもよい。

R^2 は炭素数1～44の直鎖又は分岐アルキル基を表す。

30

具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、ネオペンチル基、 n -ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、ヘプチル基、 n -オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、ラウリル基、トリデシル基、ミリスチル基、セチル基、ステアリル基、2-デシルテトラデシル基及び2-テトラオクタデシル基等が挙げられ、スラッジ分散性能の観点から好ましくは、ドデシル基、ステアリル基、2-デシルテトラデシル基及び2-テトラオクタデシル基である。

【0009】

一般式(1)で表されるアルキルアクリレート(a)としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、 n -ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、 t -ブチルアクリレート、 n -ペンチルアクリレート、ネオペンチルアクリレート、 n -ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、 n -オクチル基アクリレート、ノニル基アクリレート、デシルアクリレート、ウンデシルアクリレート、ドデシルアクリレート、テトラデシルアクリレート、イソヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、イソデシルアクリレート、イソドデシルアクリレート、イソテトラデシルアクリレート、ラウリルアクリレート、トリデシルアクリレート、ミリスチルアクリレート、セチルアクリレート、ステアリルアクリレート、 n -テトラデシルアクリレート、 n -ペンタデシルアクリレート、 n -ヘキサデシルアクリレート、 n -オクタデシルアクリレート、 n -イコシルアクリレート、 n -ドコシルアクリレート、 n -テトラコシルアクリレート、 n -トリアコンチル

40

50

アクリレート、*n*-ヘキサコンチルアクリレート、2-ヘキシルオクチルアクリレート、2-オクチルデシルアクリレート、2-オクチルドデシルアクリレート、2-イソオクチルイソドデシルアクリレート、2-イソデシルイソテトラデシルアクリレート、2-ドデシルペンタデシルアクリレート、2-テトラデシルイコシルアクリレート、2-ヘキサデシルイコシルアクリレート、2-イソヘキサデシルイソイコシルアクリレート、2-オクタデシルドコシルアクリレート、2-イコシルテトラコシルアクリレート、2-デシルテトラデシルアクリレート、2-テトラデシルオクタデシルアクリレート、2-イコサデシルテトラコサシルアクリレート及びアクリル酸のアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド及びブチレンオキサイド等）付加物（ランダム付加物及びブロック付加物を含む。付加モル数 = 1 ~ 20）のアルキル（炭素数 1 ~ 44）エーテル等が挙げられる。 10

これらのうち、スラッジ分散性能の観点から好ましくはメチルアクリレート（SP値：10.56）、*n*-ブチルアクリレート（SP値：9.77）、ドデシルアクリレート（SP値：9.19）、ステアリルアクリレート（SP値：9.01）、2-デシルテトラデシルアクリレート（SP値：8.83）、2-テトラデシルオクタデシルアクリレート（SP値：8.77）、2-イコサデシルテトラコサシルアクリレート（SP値：8.72）及びアクリル酸のアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサイド）付加物（ランダム付加物、ブロック付加物を含む。付加モル数 = 1 ~ 20）のアルキル（炭素数 1 ~ 44）エーテルである。 20

一般式（1）で表されるアルキルアクリレート（a）は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。 20

【0010】

アルキルアクリレート（a）の溶解性パラメーター（以下SP値と略記する）は、スラッジ分散性能の観点から、好ましくは8.3 ~ 11（cal/cm³）^{1/2}であり、更に好ましくは8.6 ~ 10.6であり、特に好ましくは8.6 ~ 9.5（cal/cm³）^{1/2}である。

【0011】

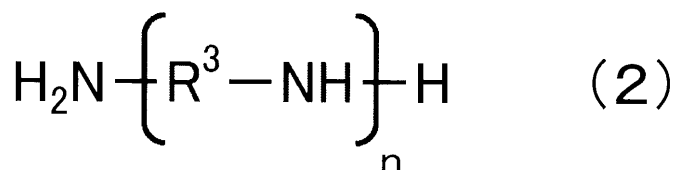
本発明で用いるSP値は、Fedors法（Polymer Engineering and Science, February, 1974, Vol. 14, No. 2 P. 147 ~ 154）に記載の方法で算出される値である。 30

アルキルアクリレート（a）を2種類併用する場合、併用するアルキルアクリレート（a）のSP値はそれぞれ好ましくは8.3 ~ 11（cal/cm³）^{1/2}であり、更に好ましくは8.6 ~ 10.6であり、特に好ましくは8.6 ~ 9.5（cal/cm³）^{1/2}である。

【0012】

本発明の潤滑油添加剤は、上記アルキルアクリレート（a）と下記一般式（2）で表されるポリアミン（b）とのマイケル付加反応生成物（A）を含む。

【化2】



【0013】

式（2）中、R³は炭素数2 ~ 5の直鎖又は分岐アルキレン基を表し、具体的にはエチレン基、*n*-プロピレン基、イソプロピレン基、イソプロピリデン基及び*n*-ブチレン基等が挙げられ、スラッジ分散性能の観点から好ましくはエチレン基である。 40

10

20

30

40

50

n は 1 ~ 10 の整数を表し、スラッジ分散性能の観点から好ましくは 1 ~ 5 の整数である。n が 2 以上の場合の R³ は同一でも異なっていてもよい。

【0014】

一般式(2)で表されるポリアミン(b)としては、N, N'-ビス-ジ(2-アミノエチル)エチレンジアミン、トリプロピレントラミン、テトラエチレンペンタミン、N, N'-(3-アミノプロピル)-1, 3-プロパンジアミン、テトラプロピレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、N, N'-ビス-(5-アミノペンチル)-ペンタンジレンジアミン、3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24-オクタアザヘキサコサンジレンジアミン等が挙げられる。

これらのうち、スラッジ分散性能の観点から好ましくはN, N'-ビス-ジ(2-アミノエチル)エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン及びペンタエチレンヘキサミンである。

一般式(2)で表されるポリアミン(b)は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0015】

反応生成物(A)の構成単量体において、アルキルアクリレート(a)とポリアミン(b)とのモル比率[(a)/(b)]は、低温粘度の観点から好ましくは1~6であり、更に好ましくは3~4である。

【0016】

反応生成物(A)の構成単量体において、ポリアミン(b)とアルキルアクリレート(a)との重量比[(b)/(a)]は、低温粘度の観点から好ましくは0.01~0.75であり、更に好ましくは0.05~0.5である。

【0017】

本発明の反応生成物(A)は、一般式(1)で表されるアルキルアクリレート(a)と一般式(2)で表されるポリアミン(b)とのマイケル付加反応により得られるものである。

アルキルアクリレート(a)とポリアミン(b)とのマイケル付加反応は、(b)中のアミノ基を求核剤として、(a)中のアクリレート基のC=Cにアミノ基が求核付加反応することを意味し、特に限定されることなく、公知の反応条件で行うことができる。例えば、前記アルキルアクリレート(a)とポリアミン(b)とを、反応容器中、0~150

で混合する方法が挙げられ、公知の触媒や公知の溶媒を使用することもでき、反応容器の内容物を攪拌することもできる。反応時間は、反応温度にあわせて調整でき、下記の方法で反応の終点を確認しながら反応終了まで行うことが好ましい。

【0018】

本発明の反応生成物(A)は、アルキルアクリレート(a)とポリアミン(b)とのマイケル付加反応により得られるものであることは、¹H-NMRスペクトルにおいて、アクリレート基の二重結合に結合した水素原子由来の6.30~6.50ppmのピークが消失し、ポリアミンの窒素に付加したエチル基由来の3.90~4.10ppmのピークを有することで確認することができる。

【0019】

¹H-NMRは次の条件で測定することができる。

- ・装置：ブルカー・パイオスピン社製「AVANCE I I I 400型」
- ・試料溶液：1重量% Chloroform-d 溶液
- ・積算回数：16回

【0020】

反応生成物(A)の重量平均分子量(以下Mwと略記)は、スラッジ分散性能の観点から好ましくは300~5,000であり、更に好ましくは400~4,000であり、最も好ましくは500~3,500である。

Mwは、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィーにより以下の条件で測定することができる。

10

20

30

40

50

< (A) の M w の測定条件 >

装置 : 「 H L C - 8 0 2 A 」 [東ソー (株) 製]

カラム : 「 T S K g e l G M H 6 」 [東ソー (株) 製] 2 本

測定温度 : 4 0

試料溶液 : 0 . 5 重量 % のテトラヒドロフラン溶液

溶液注入量 : 2 0 0 μ l

検出装置 : 屈折率検出器

基準物質 : 標準ポリスチレン (T S K s t a n d a r d P O L Y S T Y R E N E)

1 2 点 (分子量 : 5 0 0 、 1 , 0 5 0 、 2 , 8 0 0 、 5 , 9 7 0 、 9 , 1 0 0 、 1 8 , 1 0 0 、 3 7 , 9 0 0 、 9 6 , 4 0 0 、 1 9 0 , 0 0 0 、 3 5 5 , 0 0 0 、 1 , 0 9 0 , 0 0 0 、 2 , 8 9 0 , 0 0 0) [東ソー (株) 製]

反応生成物 (A) の M w は、重合時の温度、単量体濃度 (溶媒濃度) 、触媒量又は連鎖移動剤量等により調整できる。

【 0 0 2 1 】

反応生成物 (A) の S P 値は、スラッジ分散性能の観点から、好ましくは $8 . 5 \sim 1 0 . 5 (\text{c a l} / \text{c m}^3)^{1 / 2}$ であり、更に好ましくは $8 . 8 \sim 9 . 7 (\text{c a l} / \text{c m}^3)^{1 / 2}$ である。

反応生成物 (A) の S P 値は、 $^1 \text{H} - \text{NMR}$ スペクトルから同定した (A) の S P 値を前記の方法で算出した。 (A) が 2 種類以上ある場合は、それぞれの (A) の S P 値を、それぞれの (A) のモル分率に基づいて平均した値である。

(A) の S P 値は、使用する単量体の S P 値、モル分率を適宜調整することにより $8 . 8 \sim 1 0 . 5 (\text{c a l} / \text{c m}^3)^{1 / 2}$ にすることができる。

【 0 0 2 2 】

本発明の潤滑油組成物は、前述した潤滑油添加剤及び基油 (O) を含む。

基油 (O) は、潤滑油添加剤合成前に混合してもよいし、潤滑油添加剤に混合してもよい。

【 0 0 2 3 】

基油 (O) として具体的には、鉱物油 (溶剤精製油、パラフィン油、イソパラフィンを含有する高粘度指数油、イソパラフィンの水素化分解による高粘度指数油及びナフテン油等) 、合成潤滑油 [炭化水素系合成潤滑油 (ポリ - オレフィン系合成潤滑油等) 及びエステル系合成潤滑油等] 及びこれらの混合物等が挙げられる。これらのうち好ましくは鉱物油及び合成潤滑油である。

【 0 0 2 4 】

基油 (O) の S P 値は、スラッジ分散性能の観点から、好ましくは $6 \sim 1 0 (\text{c a l} / \text{c m}^3)^{1 / 2}$ であり、更に好ましくは $7 \sim 9 (\text{c a l} / \text{c m}^3)^{1 / 2}$ である。

【 0 0 2 5 】

反応生成物 (A) の S P 値と前記基油 (O) の S P 値との差の絶対値 (S P 値) は、粘度特性の観点から、好ましくは $0 . 0 1 \sim 3 . 2$ であり、更に好ましくは $0 . 5 \sim 1 . 5$ である。

【 0 0 2 6 】

本発明の基油 (O) の 1 0 0 における動粘度は、粘度特性の観点から、好ましくは $1 \sim 1 5 \text{ m m}^2 / \text{s}$ であり、更に好ましくは $2 \sim 7 \text{ m m}^2 / \text{s}$ である。

本発明の 1 0 0 における動粘度は、J I S - K 2 2 8 3 で測定できる。

【 0 0 2 7 】

本発明の基油 (O) の 4 0 における動粘度は、粘度特性の観点から、好ましくは $5 \sim 8 0 \text{ m m}^2 / \text{s}$ であり、更に好ましくは $8 \sim 3 5 \text{ m m}^2 / \text{s}$ である。

本発明の 4 0 における動粘度は、J I S - K 2 2 8 3 で測定できる。

【 0 0 2 8 】

本発明の潤滑油基油 (O) の粘度指数は、粘度特性の観点から、好ましくは $9 0 \sim 1 5 0$ であり、更に好ましくは $1 0 0 \sim 1 4 0$ である。

10

20

30

40

50

本発明の粘度指数は、JIS - K 2283で測定できる。

【0029】

本発明の潤滑油組成物における潤滑油添加剤の含有率は、基油(O)の重量に基づいて、スラッジ分散性能の観点から、潤滑油添加剤中の反応生成物(A)の含有量が、0.1~10重量%となるように含有することが好ましい。

【0030】

本発明の潤滑油組成物は、清浄剤、分散剤、酸化防止剤、油性向上剤、摩擦摩耗調整剤、極圧剤、消泡剤、抗乳化剤及び腐食防止剤の添加剤を含有してもよい。

添加剤は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0031】

清浄剤としては、塩基性、過塩基性又は中性の金属塩〔スルフォネート(石油スルフォネート、アルキルベンゼンスルフォネート及びアルキルナフタレンスルフォネート等)の過塩基性又はアルカリ土類金属塩等〕、サリシレート類、フェネート類、ナフテネート類、カーボネート類、フォスフォネート類及びこれらの混合物等が挙げられる。

【0032】

分散剤としては、コハク酸イミド類(ビス又はモノポリブテニルコハク酸イミド類)、マンニヒ縮合物及びボレート類等が挙げられる。

【0033】

酸化防止剤としてはヒンダードフェノール類及び芳香族2級アミン類等が挙げられる。

【0034】

油性向上剤としては、長鎖脂肪酸及びそれらのエステル(オレイン酸及びオレイン酸エステル等)、長鎖アミン及びそれらのアミド(オレイルアミン及びオレイルアミド等)等が挙げられる。

【0035】

摩擦摩耗調整剤としては、モリブデン系及び亜鉛含有化合物(モリブデンジチオフェート、モリブデンジチオカーバメート及びジnkジアルキルジチオフェート、ジアルキルジチオリン酸亜鉛(以下、ZnDTPと記す)等)等が挙げられる。

【0036】

極圧剤としては、硫黄含有化合物(モノ又はジスルフィド、スルフォキシド及び硫黄フオスファイド化合物)、フオスファイド化合物及び塩素含有化合物(塩素化パラフィン等)等が挙げられる。

【0037】

消泡剤としては、シリコン油、金属石けん、脂肪酸エステル及びフオスフェート化合物等が挙げられる。

【0038】

抗乳化剤としては、4級アンモニウム塩(テトラアルキルアンモニウム塩等)、硫酸化油及びフオスフェート(ポリオキシエチレン含有非イオン性界面活性剤のフオスフェート等)等が挙げられる。

【0039】

腐食防止剤としては、窒素原子含有化合物(ベンゾトリアゾール及び1,3,4-チオジアゾリル-2,5-ビスジアルキルジチオカーバメート等)等が挙げられる。

【実施例】

【0040】

以下、実施例及び比較例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下、特に定めない限り、%は重量%、部は重量部を示す。

【0041】

<製造例1>

攪拌装置、加熱冷却装置、温度計及び窒素導入管を備えた反応容器に窒素置換(気相酸素濃度100ppm)を行った後、ドデシルアクリレート83.6部とテトラエチレンペンタミン18.9部を仕込み20℃で混合後、110℃で6時間反応することにより反

10

20

30

40

50

応生成物 (A - 1) を得た。得られた (A - 1) の Mw を上記の方法で測定し、SP 値を上記の方法で計算した。結果を表 1 に示す。なお、(a) が全て反応したことを ¹H - NMR の測定 (アクリレート基の二重結合に結合した水素原子由来のピークが消失した) により確認した。

【 0 0 4 2 】

【表 1】

反応生成物		製造例												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		
		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11		
配合 (重量部)	アクリレート	a-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
		a-2	83.6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
		a-3	0	87.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
		a-4	0	0	0	0	0	0	0	0	68.4	81.2	86.6	89.6
		a-5	0	0	91.9	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		a-6	0	0	0	94.0	0	0	0	0	0	0	0	0
		a-7	0	0	0	0	82.1	0	0	0	0	0	0	0
		a-8	0	0	0	0	0	91.1	0	0	0	0	0	0
		a-9	0	0	0	0	0	0	94.0	0	0	0	0	0
	ポリアミン	b-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
		b-2	16.4	12.7	8.1	6.0	17.9	8.9	6.0	31.6	18.8	13.4	10.4	
		b-3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	小計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
反応生成物(A)のMw		1123	1460	2185	2947	1027	2092	3346	570	979	1388	1796		
反応生成物(A)のSP値		9.30	9.12	9.02	8.80	9.71	9.64	9.47	9.46	9.15	9.03	8.96		
モル比率(a/b)		4	4	4	4	4	4	4	1	2	3	4		

10

【 0 0 4 3 】

【表 2】

反応生成物		製造例								比較製造例
		12	13	14	15	16	17	18	19	
		A-12	A-13	A-14	A-15	A-16	A-17	A-18	H-1	
配合 (重量部)	アクリレート	a-1	0	0	0	0	0	8.3	0	0
		a-2	0	0	0	0	14.5	0	32.3	0
		a-3	0	0	0	0	0	0	0	0
		a-4	91.8	87.6	89.8	0	74.1	79.5	55.0	0
		a-5	0	0	0	93.3	0	0	0	0
		a-6	0	0	0	0	0	0	0	0
		a-7	0	0	0	0	0	0	0	0
		a-8	0	0	0	0	0	0	0	0
		a-9	0	0	0	0	0	0	0	0
	ポリアミン	b-1	8.2	0	0	0	0	0	0	0
		b-2	0	0	0	0	11.4	12.2	12.7	4.7
		b-3	0	12.4	10.2	6.7	0	0	0	0
	ポリイソブチレン		0	0	0	0	0	0	0	88.4
無水マレイン酸		0	0	0	0	0	0	0	6.9	
小計		100	100	100	100	100	100	100	100	
反応生成物(A)のMw		1753	1839	2248	2657	1628	1477	1462	5000	
反応生成物(A)のSP値		8.91	9.00	8.95	8.84	9.01	8.95	9.01	-	
モル比率(a/b)		4	4	5	6	4	4	4	-	

30

【 0 0 4 4 】

表 1 及び表 2 に記載の単量体の組成は、以下に記載した通りである。

40

(a - 1) : ブチルアクリレート (SP 値 : 1 0 . 5 6)

(a - 2) : ドデシルアクリレート (SP 値 : 9 . 1 9)

(a - 3) : ステアシルアクリレート (SP 値 : 9 . 0 1)

(a - 4) : 2 - デシルテトラデシルアクリレート (SP 値 : 8 . 8 3)

(a - 5) : 2 - テトラデシルオクタデシルアクリレート (SP 値 : 8 . 7 7) と 2 - ドデシルヘキサデシルアクリレート (SP 値 : 8 . 8 0) との重量比が 1 : 1 の混合物

(a - 6) : 2 - イコサデシルテトラコサシルアクリレート (SP 値 : 8 . 7 2)

(a - 7) : アクリル酸のエチレンオキサイド 2 モル付加物のブチルエーテル (SP 値 : 9 . 7 4)

(a - 8) : アクリル酸のエチレンオキサイド 9 モル付加物のメチルエーテル (SP 値 :

50

9.53)

(a-9) : アクリル酸のエチレンオキサイド15モル付加物のブチルエーテル (SP値 : 9.48)

(b-1) : N, N' - ビス - ジ (2 - アミノエチル) エチレンジアミン

(b-2) : テトラエチレンペンタミン

(b-3) : ペンタエチレンヘキサミン

【0045】

< 製造例 2 ~ 18 >

表1及び表2に示す配合割合に変更したこと以外は実施例1と同様に操作することにより、反応生成物 (A-2) ~ (A-18) を得た。得られた反応生成物の Mw を上記の方法で測定し、SP値を上記の方法で計算した。結果を表1及び表2に示す。

10

【0046】

< 比較製造例 1 >

攪拌装置、加熱冷却装置、温度計、塩素及び窒素導入管を備えた反応容器に、窒素置換 (気相酸素濃度 100 ppm) を行った後、ポリイソブテン 88.4部、無水マレイン酸 6.9部、鉱油 (100 動粘度 : 4.2 mm² / s、40 動粘度 : 19.6 mm² / s、粘度指数 (以下においてVIと略記する) : 122、SP値 : 8.2) 100部を仕込み、密閉下、攪拌しながら 190 で7時間反応することにより反応生成物 (H-1) を得た。得られた反応生成物の Mw を上記の方法で測定した。結果を表2に示す。

20

【0047】

< 実施例 1 ~ 22 >

製造例1~18で得られた反応生成物 (A-1) ~ (A-18) をそれぞれ潤滑油添加剤 (R-1) ~ (R-18) として用いた。表3又は4に記載の潤滑油添加剤 (R-1) ~ (R-18) をそれぞれ基油に5%となるように添加し、潤滑油組成物 (W-1) ~ (W-22) を得た。前記基油は、基油I (鉱物油、100 動粘度 : 2.3 mm² / s、40 動粘度 : 7.9 mm² / s、VI : 100、SP値 : 8.2)、基油II (鉱物油、100 動粘度 : 4.2 mm² / s、40 動粘度 : 19.6 mm² / s、VI : 122、SP値 : 8.2) 及び基油III (鉱物油、100 動粘度 : 6.5 mm² / s、40 動粘度 : 36.8 mm² / s、VI : 131、SP値 : 8.2) を表3又は表4に記載の割合で配合したものを使用した。

30

得られた潤滑油組成物の動粘度、ミニ回転粘度計 (MRV) 粘度、パネルコーキング試験及びホットチューブ試験を以下の方法で測定した。結果を表3及び表4に示す。

【0048】

< 潤滑油組成物の動粘度の測定方法 >

JIS-K2283の方法に準拠して40 と100 の動粘度を測定した。

【0049】

< MRV粘度測定方法 >

ASTM D 4684に準じて 40 下で測定した。

【0050】

< パネルコーキング試験 >

Fed. Test Method Std. 791-3462に準じて270 下で測定した。

40

【0051】

< ホットチューブ試験 >

JPI-5S-55-99に準じて270 下で測定した。

【0052】

< 比較例 1 ~ 3 >

比較製造例1で得られた反応生成物 (H-1) を潤滑油添加剤 (S-1) として用いた。潤滑油添加剤 (S-1) を基油に5%となるように添加し、潤滑油組成物 (W'-1) ~ (W'-3) を得た。前記基油は、基油I (鉱物油、100 動粘度 : 2.3 mm² /

50

s、40 動粘度：7.9 mm²/s、VI：100、SP値：8.2)、基油II(鉍物油、100 動粘度：4.2 mm²/s、40 動粘度：19.6 mm²/s、VI：122、SP値：8.2)及び基油III(鉍物油、100 動粘度：6.5 mm²/s、40 動粘度：36.8 mm²/s、VI：131、SP値：8.2)を表4に記載の割合で配合したものを使用した。

得られた潤滑油組成物の動粘度、MRV粘度、パネルコーキング試験及びホットチューブ試験を上記の方法で測定した。結果を表4に示す。

【0053】

【表 3】

		実施例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
潤滑油組成物		W-1	W-2	W-3	W-4	W-5	W-6	W-7	W-8	W-9	W-10	W-11
反応生成物の種類		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11
潤滑油添加剤の種類		R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6	R-7	R-8	R-9	R-10	R-11
配合 (重量部)	潤滑油添加剤	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	基油 I	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	基油 II	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95
	基油 III	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
粘度評価	添加動粘度	4.33	4.38	4.54	4.71	4.47	4.53	4.55	4.36	4.4	4.44	4.47
	(mm ² /s)	22.01	22.13	22.55	2280.9	22.19	22.22	22.26	22.22	22.26	22.31	22.35
	MRV (mPa・s) 粘度	225000	180000	50000	205000	190000	130000	105000	81000	76000	63000	44000
分散性評価	パネルコーキング試験	57	42	38	54	55	62	70	73	61	20	12
	ホットチューブ試験	4	4	5	4	4	3	3	3	3	5	7

【 0 0 5 4 】

10

20

30

40

【表 4】

	実施例											比較例		
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	1	2	3
潤滑油組成物	W-12	W-13	W-14	W-15	W-16	W-17	W-18	W-19	W-20	W-21	W-22	W'-1	W'-2	W'-3
反応生成物の種類	A-12	A-13	A-13	A-13	A-14	A-14	A-14	A-15	A-16	A-17	A-18	H-1	H-1	H-1
潤滑油添加剤の種類	R-12	R-13	R-13	R-13	R-14	R-14	R-14	R-15	R-16	R-17	R-18	S-1	S-1	S-1
潤滑油添加剤	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
配合	0	95	0	0	95	0	0	0	0	0	0	95	0	0
(重量部)	95	0	95	0	0	95	0	95	95	95	95	0	95	0
	0	0	0	95	0	0	95	0	0	0	0	0	0	95
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
粘度評価	添加動粘度	4.47	2.57	4.46	6.82	2.6	4.51	6.83	4.41	4.37	4.44	2.86	4.76	7.14
	(mm ² /s)	22.33	10.57	22.31	39.5	10.63	22.39	39.52	22.34	22.32	22.29	11.47	23.09	40.24
分散性評価	MRV (mPa·s) 粘度	55000	13000	50000	凝固	11000	45000	凝固	85000	95000	76000	85000	275000	凝固
	パネルコーキング試験	70	71	75	77	68	70	76	86	122	110	267	237	210
	ホットチューブ試験	5	5	5	5	5	5	5	4	3	3	0	1	2

< 実施例 23 ~ 44 >

製造例 1 ~ 18 で得られた反応生成物 (A - 1) ~ (A - 18) をそれぞれ潤滑油添加剤 (R - 1) ~ (R - 18) として用いた。潤滑油添加剤、その他の添加剤及び基油を表 5 又は表 6 に示す割合で添加し、潤滑油組成物 (Z - 1) ~ (Z - 22) を得た。表 5 又は表 6 に記載の基油は、基油 I (鉱物油、100 動粘度: $2.3 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、40 動粘度: $7.9 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、VI: 100、SP 値: 8.2)、基油 II (鉱物油、100 動粘度: $4.2 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、40 動粘度: $19.6 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、VI: 122、SP 値: 8.2) 及び基油 III (鉱物油、100 動粘度: $6.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、40 動粘度: $36.8 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、VI: 131、SP 値: 8.2) である。

得られた潤滑油組成物のパネルコーキング試験及びホットチューブ試験を以下の方法で測定した。結果を表 5 及び表 6 に示す。

【0056】

< 比較例 4 ~ 6 >

比較製造例 1 で得られた反応生成物 (H - 1) を潤滑油添加剤 (S - 1) として用いた。潤滑油添加剤 (S - 1)、その他の添加剤及び基油を表 6 に示す割合で添加し、潤滑油組成物 (Z' - 1) ~ (Z' - 3) を得た。

得られた潤滑油組成物の動粘度、MRV 粘度、パネルコーキング試験及びホットチューブ試験を以下の方法で測定した。結果を表 6 に示す。

【0057】

【表 5】

		実施例											
		23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	
潤滑油組成物		Z-1	Z-2	Z-3	Z-4	Z-5	Z-6	Z-7	Z-8	Z-9	Z-10	Z-11	
反応生成物の種類		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	
潤滑油添加剤の種類		R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6	R-7	R-8	R-9	R-10	R-11	
潤滑油添加剤		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
清浄剤		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
酸化防止剤		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
ZnDTP		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
基油 I		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
基油 II		89.5	89.5	89.5	89.5	89.5	89.5	89.5	89.5	89.5	89.5	89.5	
基油 III		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
粘度評価	添加動粘度	100°C	4.38	4.43	4.59	4.76	4.52	4.58	4.41	4.45	4.49	4.52	
	(mm ² /s)	40°C	22.11	22.23	22.65	2281	22.29	22.32	22.32	22.36	22.41	22.45	
	MRV (mPa*s) 粘度	-40°C	240000	190000	60000	210000	20000	14000	110000	91000	86000	73000	54000
分散性評価	パネルコーキング試験	57	42	38	54	55	62	70	73	61	20	12	
	ホットチューブ試験	8	8	8	8	7	8	8	8	8	9	9	

【 0 0 5 8 】

10

20

30

40

【表 6】

	実施例										比較例				
	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	4	5	6	
潤滑油組成物	Z-12	Z-13	Z-14	Z-15	Z-16	Z-17	Z-18	Z-19	Z-20	Z-21	Z-22	Z'-1	Z'-1	Z'-1	
反応生成物の種類	A-12	A-13	A-13	A-13	A-14	A-14	A-14	A-15	A-16	A-17	A-18	H-1	H-1	H-1	
潤滑油添加剤の種類	R-12	R-13	R-13	R-13	R-14	R-14	R-14	R-15	R-16	R-17	R-18	S-1	S-1	S-1	
潤滑油添加剤	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
配合 (重量部)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
清淨剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
酸化防止剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
ZnDTP	0	89.5	0	0	89.5	0	0	0	0	0	0	89.5	0	0	
基油 I	89.5	0	89.5	0	0	89.5	0	89.5	89.5	89.5	89.5	0	89.5	0	
基油 II	0	0	0	89.5	0	0	89.5	0	0	0	0	0	0	89.5	
基油 III	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
添加動粘度	100°C	4.51	2.62	4.53	6.86	2.65	4.56	6.87	4.47	4.42	4.49	2.9	4.81	7.21	
粘度評価 (mm ² /s)	40°C	22.43	10.68	22.41	39.6	10.72	22.49	39.62	22.53	22.42	22.4	11.57	23.2	40.34	
MRV (mPa·s) 粘度	-40°C	60000	18000	55000	凝固	16000	50000	凝固	71000	90000	100000	81000	280000	280000	
分散性評価	パネルコーキング試験	20	30	24	20	26	21	19	34	44	70	59	212	187	
	ホットチューブ試験	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	7	8	9	

10

20

30

40

【0059】

< 潤滑油組成物の動粘度の測定方法 >

JIS - K 2283 の方法に準拠して 40 と 100 の動粘度を測定した。

【0060】

< MRV 粘度測定方法 >

ASTM D 4684 に準じて 40 下で測定した。

【0061】

< パネルコーキング試験 >

Fed. Test Method Std. 791 - 3462 に準じて 270 下 50

で測定した。

【 0 0 6 2 】

< ホットチューブ試験 >

J P I - 5 S - 5 5 - 9 9 に準じて 2 7 0 下で測定した。

【 0 0 6 3 】

表 3 ~ 6 の結果から明らかなように、本発明の潤滑油添加剤及び潤滑油組成物は、比較例 1 ~ 6 の潤滑油添加剤及び潤滑油組成物と比較して、増粘性が低く、スラッジ分散性能に優れることが分かる。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 6 4 】

本発明の潤滑油添加剤及び潤滑油組成物は、低燃費エンジン油に好適である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		テーマコード(参考)
C 1 0 N	30/02	(2006.01)	C 1 0 N	30:02	
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	