

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5437234号  
(P5437234)

(45) 発行日 平成26年3月12日 (2014. 3. 12)

(24) 登録日 平成25年12月20日 (2013. 12. 20)

(51) Int. Cl.		F I
C 1 O M 163/00	(2006. 01)	C 1 O M 163/00
C 1 O M 171/00	(2006. 01)	C 1 O M 171/00
C 1 O M 129/72	(2006. 01)	C 1 O M 129/72
C 1 O M 129/74	(2006. 01)	C 1 O M 129/74
C 1 O M 133/48	(2006. 01)	C 1 O M 133/48

請求項の数 10 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-504495 (P2010-504495)	(73) 特許権者	500010875
(86) (22) 出願日	平成20年4月10日 (2008. 4. 10)		インフィニウム インターナショナル
(65) 公表番号	特表2010-525117 (P2010-525117A)		リミテッド
(43) 公表日	平成22年7月22日 (2010. 7. 22)		イギリス オックスフォードシャー オー
(86) 国際出願番号	PCT/EP2008/002839		エックス13 6ピーピー アービングド
(87) 国際公開番号	W02008/128657		ン ミルトン ヒル ピーオーボックス
(87) 国際公開日	平成20年10月30日 (2008. 10. 30)		1
審査請求日	平成23年4月8日 (2011. 4. 8)	(74) 代理人	100082005
(31) 優先権主張番号	07106870.4		弁理士 熊倉 禎男
(32) 優先日	平成19年4月24日 (2007. 4. 24)	(74) 代理人	100084009
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 小川 信夫
		(74) 代理人	100084663
			弁理士 箱田 篤
		(74) 代理人	100093300
			弁理士 浅井 賢治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 潤滑油組成物における過剰塩基洗浄剤と他の添加物との相溶性を改良する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

潤滑油組成物において、過剰塩基カルシウム洗浄剤と摩擦調整剤との相溶性を改良する方法であって、過剰塩基カルシウム洗浄剤中に存在する炭酸塩の含有率を洗浄剤中の全過剰塩基に対するモルパーセントで表わした炭酸化度が、85%を超える洗浄剤を用いる工程を含む方法。

【請求項 2】

炭酸化度が86%以上である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

炭酸化度が87%以上である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

炭酸化度が90%以上である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

炭酸化度が91%以上である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】

炭酸化度が92%以上である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

潤滑油組成物がさらに分散剤、抗酸化物質、防錆剤、粘度指数向上剤、腐食防止剤、酸化防止剤、老化防止剤から選択される添加剤を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 8】

摩擦調整剤が、グリセロールモノエステル類、長鎖多価カルボン酸類とジオール類とのエステル、オキサゾリン化合物、アルコキシ化されたアルキル置換モノアミン類とジアミン類及びアルキルエーテルアミン類、モリブデン化合物から選択されたものである、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 9】

過剰塩基カルシウム洗浄剤が塩基過剰フェナート、サリチラート、スルホナート又はそれらの混合物を含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 10】

過剰塩基カルシウム洗浄剤がフェノール、サリチル酸及びスルホン酸から選択される 2 種以上を含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。 10

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は潤滑油組成物中において、過剰塩基洗浄剤(overbased detergent)と、摩擦調整剤(friction modifiers)、他の過剰塩基洗浄剤、分散剤(dispersant)、抗酸化性物質(anti-oxidants)、防錆剤(metal rust inhibitors)、粘度指数向上剤(viscosity index improvers)、腐食防止剤(corrosion inhibitors)、酸化防止剤(oxidation inhibitors)及び老化防止剤(anti-wear agents)のような他の添加剤との相溶性を改良する方法に関する。特に本発明は潤滑油組成物中に存在する摩擦調整剤と過剰塩基洗浄剤との相溶性を改良する方法に関する。 20

## 【背景技術】

## 【0002】

現在、ガソリン及びディーゼルエンジン用燃料の経済性向上に向けた動きが強まっているため、その結果として潤滑油組成物の中で使われている有機の摩擦調整剤の含有率が増し、そして不幸なことに、該摩擦調整剤と過剰塩基カルシウムスルホナートの様な過剰塩基洗浄剤との間に相溶性の問題が生じている。従って、本発明は潤滑油組成物中において摩擦調整剤と過剰塩基洗浄剤との相溶性を改良する方法に関する。

## 【発明の概要】

## 【課題を解決するための手段】 30

## 【0003】

本発明に拠れば、潤滑油組成物中の他の添加物と過剰塩基洗浄剤との相溶性を改良する方法が提供される；即ち、それは85%を超える炭酸化度(a degree of carbonation)を有する洗浄剤を用いる過程を含む方法であり、その場合、炭酸化度とは過剰塩基金属洗浄剤中に存在する炭酸塩の含有率を洗浄剤中における全過剰塩基に対する相対モルパーセントで表したものである。

## 【0004】

該過剰塩基洗浄剤の炭酸化度は、好ましくは86%以上であり、より好ましくは87%以上、更に好ましくは90%以上、更に好ましくは91%以上、最も好ましくは92%以上である。炭酸化度は、好ましくは最大100%であり、より好ましくは最大99%である。 40

好ましくは、他の添加剤は摩擦調整剤、抗酸化性物質、防錆剤、粘度指数向上剤、腐食防止剤、酸化防止剤及び老化防止剤から選択される。

好ましくは、他の添加剤は摩擦調整剤である。該摩擦調整剤は、グリセロールモノエステル類、長鎖多価カルボン酸類とジオール類とのエステル、オキサゾリン化合物、アルコキシ化されたアルキル置換モノアミン類とジアミン類及びアルキルエーテルアミン類、モリブデン化合物から選択される。

過剰塩基洗浄剤は、好ましくは過剰塩基なフェナート(phenate)、サリチラート、又はスルホナートである。最も好ましくは、過剰塩基洗浄剤は少なくともフェノール、サリチル酸及びスルホン酸から選択される2種以上の界面活性剤を含む。過剰塩基洗浄剤は好ましくは過剰塩基カルシウム洗浄剤である。 50

更に、本発明は、濃縮物形成量もしくは主要な量の潤滑粘度の油と下記の(A)～(C)を含む、強化された安定性を有する潤滑油組成物を提供する。

(A)摩擦調整剤、

(B)85%超の炭酸化度を有する過剰塩基洗浄剤、

(C)適宜、1種以上の無灰分散剤、金属ジヒドロカルビルジチオホスファート(dithophosphate)、及び抗酸化剤。

【発明を実施するための形態】

【0005】

[過剰塩基洗浄剤]

洗浄剤はピストンへの堆積物、例えば、エンジン中で高温のワニスとラッカー状の堆積物の形成を減少させる添加剤であり；それは通常、酸中和性があり、懸濁液中で固体を微粒子状に分散保持できる。大抵の洗浄剤は「金属石鹼」をベースとしており、それは酸性の有機化合物の金属塩であり、しばしば界面活性剤として引用される。

一般に、洗浄剤は極性基部分のヘッドと長鎖の疎水基部分とを含み、極性のヘッドは酸性有機化合物の金属塩を含む。大量の金属塩基は、酸化物や水酸化物の様な過剰の金属化合物と二酸化炭素の様な酸性ガスとの反応によって、中和された洗浄剤を金属塩基（例えば、炭酸塩）ミセルの外層として含む過剰塩基洗浄剤を生じることによってもたらされる。

【0006】

使用できる界面活性剤としては、フェナート、サリチラート、スルホナート、硫化フェナート、チオホスホナート、ナフテナート、及び他の油溶性カルボキシラートを含む。金属種としては、アルカリ金属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である。これらの中では、カルシウムが好ましい。

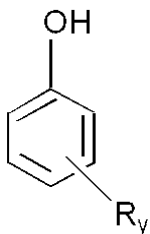
過剰塩基金属化合物の界面活性剤系用界面活性剤は、例えば芳香環上の置換基として、好ましくは少なくとも一つのヒドロカルビル基を含む。

【0007】

フェナート型界面活性剤は硫化されてもされていなくてもよい。フェナートとしては、1よりも多い水酸基（例えば、アルキルカテコール類由来の）又は縮合芳香環（例えば、アルキルナフトール類）及び、例えばアルキレン架橋及びマンニツヒ塩基縮合及びサリゲニン型（アルカリ条件下でフェノールとアルデヒドとの反応により生成される）等の化学反応で修飾される物質を含む。

フェナート型界面活性剤の基剤となる好ましいフェノール類は下式 I により示される。

【化1】



I

ここで、Rはヒドロカルビル基（ $y=1\sim 4$ ）である。 $y$ が1を超える場合は、ヒドロカルビル基は互いに同じでも異なってもよい。

【0008】

フェノール類はしばしば硫化物の形で用いられる。硫化ヒドロカルビルフェノール類は典型的には下記式 II で示される。

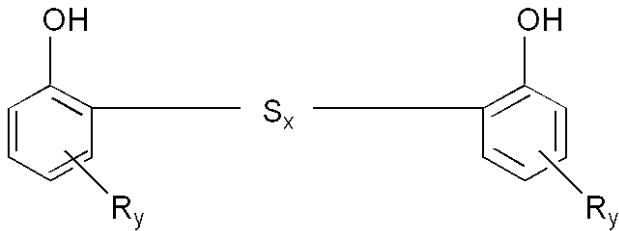
10

20

30

40

## 【化2】



## I I

ここで、 $x$  は通常1~4である。幾つの場合、2個を超える数のフェノール分子が  $S_x$  架橋で連結される。 10

上記の式において、 $R$  で示されるヒドロカルビル基は有利にはアルキル基であり、その炭素数は有利には5~100、好ましくは5~40、特に9から15であり、全ての  $R$  基における平均炭素数は油中での適当な溶解性を保証するために9以上である。好ましいアルキル基はドデシル(テトラプロピレン)基である。

以下の議論において、簡便のために、ヒドロカルビル置換フェノール類はアルキルフェノール類と呼称する。

硫化フェノールもしくは硫化フェナートを調製する際に用いられる硫化試薬は、アルキルフェノールモノマー基間の  $S_x$  架橋を導入するのであれば如何なる化合物や元素でもよく、 $x$  は通常1~約4である。このように、該反応は元素状イオウもしくはそのハロゲン化合物、例えば、二塩化イオウ又はより好ましくは一塩化イオウにより実施される。元素状イオウを用いる場合は、硫化反応はアルキルフェノール化合物を50~250、好ましくは100 20

以上に加熱することにより起きる。元素状イオウの使用により、典型的に上記した様な  $(S)_x$  架橋基を与える。もしハロゲン化イオウを用いると、硫化反応はアルキルフェノールを10~120、好ましくは60以上に処理することにより起きる。該反応は適当な希釈剤の存在下で行ってもよい。該希釈剤は、有利には実質的に不活性な有機希釈剤であり、例えば、鉱物油がアルカンである。いずれにせよ、該反応は反応が実質的に進行するように十分な時間をかけて実施される。一般に、硫化試薬の当量当たり0.1~5モルのアルキルフェノール物質を用いることが好ましい。

硫化試薬として元素状イオウを用いる場合は、塩基触媒、例えば、水酸化ナトリウムが有機アミン、好ましくは複素環式アミン(例えば、モルフォリン)を用いるのが望ましい 30

## 【0009】

硫化プロセスの詳細は当業者に公知のものである。

それらが調製される方法に関わらず、硫化アルキルフェノール類は通常希釈剤と未反応のアルキルフェノール、及び硫化アルキルフェノールの質量に対して、2~20質量%、好ましくは4~14質量%、最も好ましくは6~12質量%のイオウを通常含有する。

上記に示した通り、ここで用いられる「フェノール」なる用語は、例えば、アルデヒドやマンニヒ塩基縮合フェノールとの化学反応により修飾されたフェノールを含む。

フェノールが修飾されてもよいアルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、プロピオンアルデヒド及びブチルアルデヒドを含む。好ましいアルデヒドはホルムアルデヒドである。使用に適するアルデヒド修飾フェノールは、例えば、US-A-5,259,967に記載されている。 40

マンニヒ塩基縮合フェノールは、フェノールとアルデヒド及びアミンとの反応により調製される。適当なマンニヒ塩基縮合フェノールの例はGB-A-2,121,432に記載されている。

## 【0010】

一般に、フェノール類は、該置換基がフェノール類の界面活性を相当程度減じない限り、前記以外の置換基を含んでいてもよい。該置換基の例はメトキシ基やハロゲン原子である。 50

サリチル酸類は硫化されてもされていなくてもよく、化学的に修飾されても、及びノ又は上記においてフェノールについて議論した様な付加的な置換基を含んでもよい。上記と類似のプロセスをヒドロカルビル置換サリチル酸の硫化に用いてもよく、それらのプロセスは当業者に公知である。サリチル酸類は、典型的にはKolbe-Schmitt反応により、フェノキシドのカルボキシル化により合成され、その場合、カルボキシル化されていないフェノールとの混合物（通常、希釈剤中で）として得られる。

過剰塩基洗浄剤が誘導される元となる油溶性のサリチル酸類の好ましい置換基は、フェノールに関する上記の議論においてRで表わされた置換基であってもよい。アルキル置換サリチル酸類において、アルキル基は有利には5~100個、好ましくは9~30個、特に好ましくは14~20個の炭素原子を含む。

10

#### 【0011】

スルホン酸類は、典型的にはヒドロカルビル置換、特にアルキル置換の芳香族炭化水素のスルホン化によって得られ、例えば、蒸留及びノもしくは抽出による石油の分留法、もしくは芳香族炭化水素のアルキル化によって得られる。それらの例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、ビフェニル、又はそれらのハロゲン誘導体、例えば、クロロベンゼン、クロロトルエン、又はクロロナフタレンのアルキル化物を含む。芳香族炭化水素のアルキル化は、触媒の存在下、例えば、ハロパラフィン類、パラフィンの脱水素化反応から得られるオレフィン類や、例えばエチレン、プロピレン及びノ又はブテンのポリマーであるポリオレフィン類の様な炭素数3~100のアルキル化試薬により遂行される。該アルキルアリアルスルホン酸類は通常7~100個又はそれよりも多くの炭素を含む。それらはその起原に依存して、アルキル置換芳香族部分当たり、好ましくは16~80、又は12~40の炭素を含む。

20

これらのアルキルアリアルスルホン酸類を中和してスルホナート類を得る際、炭化水素溶媒及びノ又は希釈油も、促進剤や粘度調整剤と同様に、反応混合物中に含まれてもよい。

他のタイプのスルホン酸はアルキルフェノールスルホン酸類を含む。これらのスルホン酸類も硫化可能である。硫化されてもされなくても、これらのスルホン酸類は、スルホン酸類に匹敵する界面活性性能であり、且つフェノール類の界面活性性能よりも良好な界面活性性能を有すると思われる。

スルホン酸類は、アルケニルスルホン酸類の様なアルキルスルホン酸類も含む。これらの化合物においては、アルキル基の炭素数は9~100、有利には12~80、特に16~60含むのが適当である。

30

#### 【0012】

カルボン酸類としてはモノ - 及びジ - カルボン酸類を含む。好ましいモノカルボン酸類としては、炭素数1~30、特に8~24含むものである。モノカルボン酸類の例としては、イソオクタン酸、ステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸及びベヘニン酸である。もし望むならば、イソオクタン酸としてはExxon Chemical社から“Cekanoic”の商標で販売されているC8酸の異性体混合物の形態で用いてもよい。他の適当な酸としては、位の炭素が3級置換された酸と、カルボキシル基間の炭素数が2よりも多いジカルボン酸類がある。更に、炭素数35超、例えば36~100であるジカルボン酸類も適当である。不飽和カルボン酸類は硫化可能である。サリチル酸類はカルボキシル基を含むが、本発明の目的からすると、それらは異なるグループの界面活性剤であり、カルボン酸型界面活性剤とは見做されない。（のみならず、それらは水酸基を含むが、フェノール型界面活性剤とは見做されない。）

40

#### 【0013】

本発明に従って用いてもよい他の界面活性剤の例としては、下記の化合物及びそれらの誘導体を含む。即ち、ナフテン酸類、特に1もしくはそれ以上のアルキル基を含むナフテン酸類、ジアルキルホスホン酸類、ジアルキルチオホスホン酸類、ジアルキルジチオホスホン酸類、高分子量（好ましくはエトキシ化された）アルコール類、ジチオカルバミン酸類、チオホスフィン類、及び分散剤である。これらの型の界面活性剤は当業者に公知のも

50

のである。ヒドロカルビル置換されたカルボキシアルキレン結合フェノール型の界面活性剤、又はアルキレン基が水酸基及び付加的なカルボキシル基によって置換されたアルキレンジカルボン酸類のジヒドロカルビルエステル、又は芳香族部分が1以上のヒドロカルビル置換フェノール及び1以上のカルボキシフェノールを含むアルキレン結合された多環芳香族分子も本発明での使用に適しており、この様な界面活性剤はEP-A-708,171に記載されている。

さらなる洗浄剤の例としては、例えばEP-A-271,262 (LZ-Adibis) に記載されているような、ステアリン酸の様なカルボン酸類によって修飾された、硫化されたアルカリ土類金属ヒドロカルビルフェナート、及びEP-A-750,659(Chevron)に記載されているフェノラートである。

#### 【0014】

洗浄剤は2以上の界面活性剤群、例えばフェノール、スルホン酸、カルボン酸、サリチル酸及びナフテン酸から選択される群を含んでもよく、これらは2以上の互いに異なる界面活性剤群が過剰塩基化工程(overbasing process)で組み込まれるハイブリッド材料の工業により供給可能である。

ハイブリッド材料の例は、界面活性剤フェノールとスルホン酸の過剰塩基性カルシウム塩；界面活性剤フェノールとカルボン酸の過剰塩基性カルシウム塩；界面活性剤フェノールとスルホン酸及びサリチル酸の過剰塩基性カルシウム塩；界面活性剤フェノールとサリチル酸の過剰塩基性カルシウム塩である。

「界面活性剤の過剰塩基性カルシウム塩」(“overbased calcium salt of surfactants”)とは、油不溶性金属塩の金属カチオンが本質的にカルシウムカチオンである、過剰塩基洗浄剤を意味する。少量の他のカチオンは油不溶性金属塩に存在してもよいが、油不溶性金属塩のカチオンの内、典型的には80モル%以上、より典型的には90モル%以上、例えば95モル%以上がカルシウムイオンである。カルシウム以外のカチオンは、例えば、カチオンがカルシウム以外の金属である界面活性剤の塩の過剰塩基洗浄剤の製造での使用から誘導される。好ましくは、界面活性剤の金属塩もカルシウムである。

ハイブリッド洗浄剤のTBNは、好ましくは300以上、例えば350以上であり、より好ましくは400以上、最も好ましくは400~600であり、例えば500までである。

2種以上の過剰塩基金属化合物が存在する場合、如何なる適切な質量比にても使用可能であり、好ましくは、いずれか1種の過剰塩基金属化合物と他の過剰塩基金属化合物との質量比は、5:95~95:5；例えば、90:10~10:90；より好ましくは20:80~80:20；特に70:30~30:70；より有利には、60:40~40:60である。

#### 【0015】

ハイブリッド材料の特徴的な例としては、例えば、WO-A-97/46643；WO-A-97/46644；WO-A-97/46645；WO-A-97/46646；及びWO-A-97/46647に記載されている。

洗浄剤も、例えば、カルシウムアルキルフェナートとカルシウムアルキルサリチラートとの、硫化された過剰塩基混合物であってもよい。その例はEP-A-750,659に記載されている：即ち、硫化され、且つ超アルカリ化された(superalkalinised) アルカリ土類金属のアルキルサリチラート-アルキルフェナート型潤滑油用洗浄剤分散剤添加剤は、下記の通り特徴づけられる。：

a) 該アルキルサリチラート-アルキルフェナートのアルキル置換基は、炭素数が12~40、好ましくは18~30である直鎖アルキルが35質量%以上、最大85質量%の比率にあって、分岐アルキル鎖は最大65質量%であって、その炭素数は9~24、好ましくは12であり、

b) アルキルサリチラート-アルキルフェナート混合物中におけるアルキルサリチラートの比率は22モル%以上であり、好ましくは25モル%以上であり、そして

c) アルキルサリチラート-アルキルフェナート全体に対するアルカリ土類金属のモル比は1.0~3.5の範囲である。

#### 【0016】

「過剰塩基」(“overbased”)なる用語は通常、酸性部分の当量数(the number of equivalents of the acid moiety)に対する金属部分の当量数の比率が1を超える金属洗浄剤(m

10

20

30

40

50

etal detergents)を記載するために用いられる。典型的には、この比率は2を超え、場合によっては20以上になってもよい。「低塩基性」(“low-based”)なる用語は金属部分の当量の酸部分の当量に対する比率が1より大きく2以下である金属洗浄剤を記載するために用いられる。「ノーマルな」又は「中性の」なる用語は金属部分の当量の酸部分の当量に対する比率が1である金属洗浄剤を記載するために用いられる。したがって、過剰塩基金属洗浄剤は、必ずしも洗浄力が高いわけではないが、相当する中性の金属洗浄剤より酸性物質を中和する能力が高い。

炭酸化された過剰塩基金属洗浄剤は、典型的に不定形のナノ粒子を含む。更に、結晶性のカルサイト及びバテライト型の炭酸塩を含むナノ粒子性材料に関して開示する。

過剰塩基スルホン酸カルシウム塩は当業界にて採用されているいずれかの方法によって調製可能である。それらは、一般的に、下記を含む媒液中で分散される化学量論的に過剰な(スルホン酸との反応に必要な量以上の)酸化カルシウムか水酸化カルシウムの炭酸化によって製造される：スルホン酸の油溶液、揮発性炭化水素溶媒、及び水や低級アルコール、特にメタノールの様なある種の反応促進剤。スルホン酸の中和は典型的には「その場所で」(in situ)起こり、炭酸化に先行する。しかし、もしに望むならば、カルシウム化合物は別な段階でスルホン酸と予備反応させてもよい。

洗浄剤の塩基度(basicity)は合計塩基数(total base number)(TBN)で表わされるのが好ましい。合計塩基数とは、過剰塩基材料の全塩基度を中和するのに必要な酸の量である。酸の量は水酸化カリウムの当量で表わされる。TBN値はASTM D2896で測定される。洗浄剤は、低TBN(TBN50未満)、中TBN(TBN50~150)、高TBN(TBN150~500の様な150超)に大別される。本発明による好ましい材料はTBN250以上、好ましくは400以下又はそれ以上である。

#### 【0017】

炭酸化反応は1以上の工程で、アルコール促進剤の還流温度までの温度範囲に亘って進行する。追加の温度条件は各追加工程の間で同じでも異なってもよく、また各工程中で変化してもよい。温度が上昇され、その後適宜低下される相は、次の炭酸化工程に先行してもよい。

石灰(水酸化カルシウム)は1段階又はそれ以上に分けて投入される。投入量は互いに同量でも異なってもよく、それに次いで二酸化炭素をチャージする。追加の水酸化カルシウムを投入する際、前段階での二酸化炭素処理は完結している必要はない。炭酸化が進行するにつれ、溶解している水酸化物はコロイド状の炭酸塩粒子として、揮発性炭化水素溶媒と不揮発性炭化水素油との混合物中に分散される。スルホン酸は最初の石灰投入の前いずれにチャージしてもよい。スルホン酸の代わりに、アルカリ土類金属スルホン酸塩、例えばスルホン酸カルシウムを用いることも可能である。

アルカノールとして、エタノールの様な他のアルコールも使用可能であるが、メタノールが好ましい。

反応混合物中の揮発性炭化水素溶媒は、好適には、通常沸点が約150を超えない液体の芳香族炭化水素である。芳香族炭化水素は、例えば、ろ過速度が速いなどのメリットがあることが分かっており、トルエン、キシレン及びエチルベンゼンが適当な溶媒の例である。

炭化水素溶媒に対するアルカノールの比率は重要である。アルカノールが過剰にあると、生成する生成物はグリース状になり、炭化水素溶媒が過剰だと、反応混合物の粘度が過大になるので、二酸化炭素と多少の水酸化カルシウムの添加が必要となる。

追加の反応促進剤を用いてもよく、それらとしてはC1~C3の飽和モノカルボン酸類、例えばギ酸、酢酸又はプロピオン酸から誘導されるもののようなカルボン酸アンモニウムでもよい。

所望の生成物を得るには、最初の反応混合物中の水分含有量が重要である。それは炭酸化反応において、特に過剰炭酸化として知られている現象を避けるためにも重要である。

反応混合物に対して油を添加してもよい。その場合、炭化水素油、特に鉱物由来のものが適当である。38での粘度が15~30cStである油が非常に適当である。

10

20

30

40

50

二酸化炭素による最終処理の後、反応混合物は、例えば約130 超に加熱して、揮発性物質（水、残余のアルカノール及び炭化水素溶媒）を除去するのが典型的である。合成反応が完結したら、懸濁沈降物が存在する結果、粗生成物の外観は霞んでくる。それは、例えば、ろ過や遠心分離によって透明化され得る。この対応策は、溶媒除去の前、途中もしくは完了後に適用してもよい。

#### 【0018】

生成物は通常油溶液として用いられる。もし、反応混合物中に油が不足して、揮発性物質の除去後に油溶液状態を保持できない場合は、更に油を添加する必要がある。これは、溶媒除去の前か、或いは中間点かその後のいずれで行ってもよい。この対応策の後、好適な過剰塩基洗浄剤添加物としてはTBNが250以上、特に400のものがよい。

過剰塩基なカルシウムサリチレート類は当業界で用いられる技術で調製可能である。典型的には、それらはカルシウムスルホナート類で用いた方法と同じ方法で調製される。

過剰塩基なカルシウムフェナート類は当業界で用いられる技術で調製可能である。それらはカルシウムスルホナート類で用いた方法と同じ方法で調製可能である。しかしながら、より一般的な過剰塩基なカルシウム硫化フェナート類は、硫化が炭酸化の前に中和工程に続いて行われる高温工程を経由して調製される。中和促進剤はカルシウムフェノキシドの生成を促進するのに用いられる；それによって、基質を十分活性化して、安価な元素イオウの使用を可能にする。エチレングリコールは典型的な中和促進剤である。反応は高級アルカノール溶媒中で実施されるのが典型的である。共界面活性剤(Co-surfactants)は生成物の安定性を保証するために、しばしば用いられる；それらはスルホナート類か脂肪族カルボキシレート類であるのが典型である。炭酸化反応は高級アルコール/エチレングリコール混合物の還流温度までの如何なる温度でも起こる。この様な高温においては、水は形成されると実質的に除去され、そのため炭酸化反応の際は無水条件となる。これは、過剰炭酸化が起こる可能性を減らすか或いは排除する傾向がある。溶媒除去と生成物の清澄化は、カルシウムスルホナート類について記載したのと同様な原則に従う。追加の添加剤は過剰塩基金属洗浄剤の欠かせぬ一部分を形成してもよい。例えば、それらは長鎖アミド類を含む。適当なアミドとしては、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、及びエルカ酸アミドである。これらは長鎖脂肪族モノカルボン酸類もしくは長鎖脂肪族ジカルボン酸類をも含んでもよい。適当なカルボン酸としては、ステアリン酸及びオレイン酸、及びポリイソブチレン(PIB)コハク酸類である。

#### 【0019】

##### [炭酸化度('DOC')] ]

或る条件下において(下記を見よ)、理論算出による所望の炭酸化度('DOC')レベルに良い近似で達成することは可能である。これは本発明の実施例のケースである。これらの条件は実質的に完全な二酸化炭素吸収を保証する。適当な条件としては次を含む：

- 低い反応物温度(例えば、室温)；
- 低添加速度(例えば、生成物1kgにつき1分間当たり0.5gのCO<sub>2</sub> - もしくはSTPにおける生成物1kgにつき1分間当たり300mL)；及び、
- 反応工学に関する注意深い考察により、二酸化炭素が石灰との反応機会を持つ前に大気中に放出しない事を保証する。

この条件が満足されるならば、二酸化炭素の必要量を反応器に重量で仕込むことができる。必要量が反応器に入ったら、二酸化炭素の添加を止める。低いレベルの目標炭酸化度('DOC')では、恐らく水酸化カルシウムがコロイド粒子内に入り込むのが遅いことを反映して、測定値は予測値を超える傾向がある。高い残存沈殿物レベルと低TBN値が観察される。高レベルの目標炭酸化度('DOC')においては、それと逆に、測定値が予測値より低くなる。その理由は確かではない；炭酸化の際に反応混合物が濃縮化して、少量の二酸化炭素のロスが起こったためとも考えられる。本発明の実施例において、二酸化炭素のロスは、予測に比例して1-4%の間である。反応器の設計により注意を払うことにより、これらのロスを減少することが可能である。高い炭酸化温度(例えば、メタノールの還流温度)で、又は二酸化炭素の添加速度を高くして、所望の炭酸化度('DOC')を達成す

10

20

30

40

50

るには、必要な過剰量を決定する実際的な経験を要する。これらに鑑みて、炭酸化度（'DOC'）レベルを決定するには分析的決定が欠かせない。

【0020】

[炭酸化度（'DOC'）の決定]

二酸化炭素の放出による金属炭酸塩含有率

アルカリ及びアルカリ土類金属の炭酸塩は、多くの強酸による処理により定量的に二酸化炭素を放出する。放出された二酸化炭素を適当な試薬で吸収させて、ろ過を行うと洗浄剤中の金属炭酸塩含有率の算出が可能となる。一つの適切な方法として、洗浄剤試料(0.2 - 5.0g)を過剰な(例えば、1L当たり2モル濃度の)塩酸で煮沸する。放出される二酸化炭素はジメチルホルムアミド(容積分率で1~40部)中のモノエタノールアミン混合物に吸収させ、同時に、チモールブルー(1L当たり3~1gのモノエタノールアミン)を指示薬として、標準(例えば、1L当たり0.1モル濃度)のアルコール性水酸化テトラブチルアンモニウム溶液により滴定される。適宜、硫化水素による妨害を防止するため、例えばオルソパナジン酸銀の様な適当な試薬を含むチューブ中で吸収させる。市販の二酸化炭素吸収剤(例えば、20メッシュの)を含む防護用チューブを使用して、滴定試薬から大気中の二酸化炭素を排除することに注意しなければならない。吸収剤混合物が二酸化炭素フリーであることを保証するため、各反応/滴定の前に、標準のアルコール性水酸化テトラブチルアンモニウム溶液を用いて、チモールブルー指示薬の安定な青色が発現するまで、中和する。放出された二酸化炭素を完全に吸収するのを保証するためには、吸収剤混合物をよく循環することを推奨する。窒素フローを行うと、反応器から放出された二酸化炭素を吸収剤混合物に移動させるのを助ける。滴定自体は指示薬の安定な青色が発現するまで継続する。ブランク滴定を行うことを推奨する。

計算：

放出二酸化炭素量 = [ (TBAH体積(mL)) × (TBAH濃度(モル/L) × 10<sup>3</sup>) ] / 洗浄剤試料の質量(g)

(注：TBAH：水酸化テトラブチルアンモニウム)

その結果：

炭酸塩としての金属の量(ミリモル/kg) = 放出二酸化炭素量(ミリモル/kg)

同様な実験方法は下記の文献に記載されている。

Rapid Method of Determining Carbonates in Sulphonate Additives' by A.F. Lyashenko, V.I. Borisova and A.U. Mazurenko in Trudy- Vsesoyuznyi Nauchno-Issledovatel'skii Institut po Pererabotke Nefti (1976), 14, 217-20

【0021】

強塩基数による金属水酸化物含有率

強塩基の(又は「直接塩基の」)塩基数を決定する一つの分析法としては、イソプロパノール/トルエンに溶解させた試料のフェノールフタレイン中和点までの滴定を含み；水/糖溶液(例えば、US 5259966に記載され、及び以降、US 20060183650A1, US 6310009, US 6268318 & US 6015778にて引用される。)を添加する。強塩基物質としては酸化カルシウム、水酸化カルシウム、及び種々のカルシウムアルコキシドを含む。反応工程において、水酸化カルシウムはスルホン酸及びフェノール類と反応して、夫々カルシウムスルホナート及びカルシウムフェナートを生成する。カルシウムスルホナートもカルシウムフェナートも強塩基数の測定値を与えない、即ち、これらの塩はフェノールフタレイン指示薬を滴定しない。水酸化カルシウムは二酸化炭素とも反応して、コロイド状炭酸カルシウムを生成する。それは強塩基数の測定値を与えない。本発明の生成物中の強塩基数は未消費の水酸化カルシウムと関係する。

強塩基としての金属の量(ミリモル/kg) = SBN × 10<sup>2</sup> / (金属の価数 × KOH分子量)

【0022】

炭酸化度（'DOC'）の算出法

上記した種々の測定結果を用いて、DOCは下記に従って算出可能である：

DOC(モル%) = (炭酸塩としての金属) / [ (炭酸塩としての金属) + (強塩基としての

10

20

30

40

50

金属) ] × 10<sup>2</sup>

【 0 0 2 3 】

[ 摩擦調整剤 ]

摩擦調整剤としては以下の物質を含む。即ち、高級脂肪酸類のグリセリルモノエステル類、例えば、グリセリルモノオレート、長鎖多価カルボン酸類とジオール類とのエステル、例えば、二量化された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、アルコキシ化されたアルキル置換モノアミン類とジアミン類及びアルキルエーテルアミン類、例えば、エトキシ化牛脂アミン及びエトキシ化牛脂エーテルアミンである。

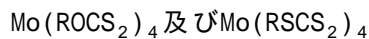
他の公知の摩擦調整剤としては油溶性有機モリブデン化合物を含む。この様な有機モリブデン摩擦調整剤は、潤滑油組成物に抗酸化性物質及び老化防止剤としての機能を与える。この様な油溶性有機モリブデン化合物の例としては、ジチオカーバメート、ジチオホスファート(dithiophosphates)、ジチオホスフィナート(dithiophosphinates)、ザンテート、チオザンテート(thioxanthates)、スルフィドなど、及びこれらの混合物を列挙することができる。特に好ましいのは、モリブデンのジチオカーバメート、ジアルキルジチオホスファート、アルキルザンテート及びアルキルチオザンテートである。

10

更に、モリブデン化合物は酸性のモリブデン化合物であってもよい。これらの化合物はASTM D-664又はD-2896滴定法で測定され、且つ典型的には6価である様な塩基性窒素化合物と反応する。これらに含まれるモリブデン化合物としては、モリブデン酸、モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸ナトリウム、モリブデン酸カリウム、及び他のアルカリ金属のモリブデン酸塩、及び他のモリブデン酸塩、例えば、モリブデン酸水素ナトリウム塩、MoOCl<sub>4</sub>、MoO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>、Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>、三酸化モリブデン、及び類似の酸性モリブデン化合物である。

20

モリブデン化合物は下記の化学式で表わされるものであってもよい。



ここで、Rはアルキル、アリール、アラルキル、アルコキシアルキルから成る群から選択される有機基であって、炭素数は通常1~30であり、好ましくは2~12、最も好ましくは2~12のアルキル基である。特に好ましいのは、モリブデンのジアルキルジチオカーバメートである。

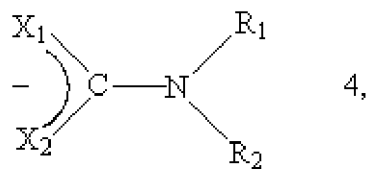
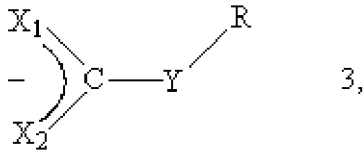
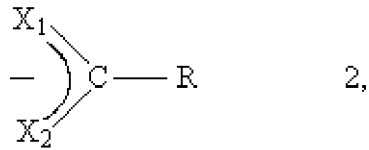
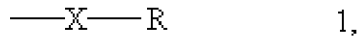
【 0 0 2 4 】

他の有機モリブデン化合物としては、3核モリブデン化合物、特に化学式Mo<sub>3</sub>S<sub>k</sub>L<sub>n</sub>Q<sub>z</sub>で表わされる化合物とそれらの混合物であり、この式においてLは油相中に化合物を溶解又は分散させるのに十分な数の炭素原子を含む有機基を有する配位子から独立に選択され、nは1~4、kは4~7、Qは、水、アミン類、アルコール類、ホスフィン類及びエーテル類の様な中性の電子供与性化合物の群から選択され、Zは0~5の範囲であり非化学量論的値を含む。配位子の有機基中には、21個以上の炭素原子が存在していなければならない、例えば、炭素原子数が25以上、30以上、35以上、である。

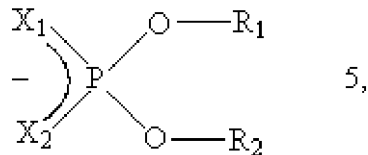
30

配位子は互いに独立に下記の群

## 【化3】



及び



及びこれらの混合物から選択され、ここにおいて、X、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>及びYは夫々独立に酸素、イオウから選択され、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、Rは夫々独立に水素及び互いに同じか異なる有機基から選択される。好ましくは、有機基はアルキル基（例えば、配位子の残余の部分に結合している炭素原子が一級又は二級である）、アリール基、置換されたアリール基、及びエーテル基である。より好ましくは、各配位子は同じヒドロカルビル基を有する。

「ヒドロカルビル」なる用語は、配位子の残余の部分に直接結合する炭素原子を有する置換基を示し、本発明で述べる範囲内で性質が主にヒドロカルビル基である。この様な置換基としては下記を含む。

1. 炭化水素置換基、即ち、脂肪族（例えば、アルキル又はアルケニル）、脂環式（例えば、シクロアルキル又はシクロアルケニル）置換基、芳香族 -、脂肪族 - 及び脂環式 - 置換された芳香核及びその類似であり、環が配位子の他の部分を通じて完結している場合の環状置換基（即ち、何らかの2個の指示された置換基が脂環式基を形成する場合）である。

2. 置換された炭化水素置換基、即ち、本発明で規定する範囲において、置換基の主としてヒドロカルビルの性質を変えない非炭化水素基を含むものである。当業者は適当な基（例えば、ハロゲン基、特にクロロ基及びフルオロ基、アミノ基、アルコキシ基、メルカプト基、アルキルメルカプト基、ニトロ基、ニトロソ基、スルホキシ基等）を知っている。

3. 複素置換基(hetero substituents)、即ち、本発明で規定する範囲内で性質が主に炭化水素的であるが、炭化水素鎖中又は炭化水素から構成される環中に存在する炭素以外の原子を含む。

## 【0025】

重要なことには、配位子の有機基は十分な数の炭素原子を有することにより、油中に溶解又は分散可能な化合物ならしめている。例えば、各有機基の炭素原子数は通常1~100、

10

20

30

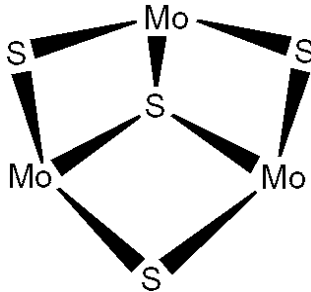
40

50

好ましくは1~30であり、より好ましくは4~20である。好ましい配位子としては、ジアルキルジチオホスファート、アルキルザンテート及びジアルキルジチオカーバメートであり、これらの中では、ジアルキルジチオカーバメートがより好ましい。前記の2以上の官能基を含む有機配位子は、配位子としても、1以上の核(core)の結合子としても作用し得る。該化合物の形成には核の電荷とバランスする適当な電荷を有する配位子を選択しなければならないことを当業者は理解している。

$Mo_3S_kL_nQ_z$ なる化学式を有する化合物はカチオン性の核がアニオン性の配位子によって囲まれており、下記の様な構造で表わされ、正味の電荷は+4である。

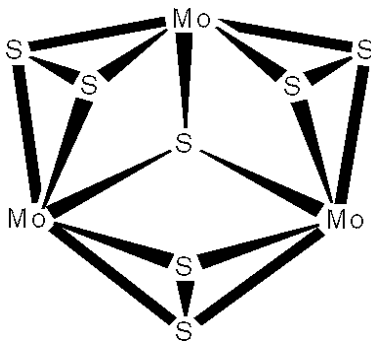
【化4】



10

及び

【化5】



20

結果的には、これらの核を可溶化させるために、全ての配位子間の全体電荷は-4でなければならない。4つの単アニオン性配位子が好ましい。何らの学説に拘束されるのを望むことなしに、2個以上の3核(trinuclear)の核(core)が1以上の配位子により結合または互いに連結されてもよく、配位子は多座であってもよい。それは単核に多重結合を有する多座配位子の場合も含む。酸素及び/又はセレンウムは核中のイオウと置換可能であると思われる。

30

【0026】

油溶性又は油分散性のある3核(trinuclear)モリブデン化合物は適当な液体/溶剤中で $(NH_4)_2Mo_3S_{13} \cdot n(H_2O)$ の様なモリブデン源を二硫化テトラルキルチウラムの様な適当な配位子源と反応させることにより合成可能であり、ここで、 $n$ は0~2の間で可変であり、化学量論的値を含む。他の油溶性又は油分散性のある3核(trinuclear)モリブデン化合物は $(NH_4)_2Mo_3S_{13} \cdot n(H_2O)$ の様なモリブデン源の最適な溶剤中で二硫化テトラルキルチウラム、ジアルキルジチオカーバメート、又はジアルキルジチオホスファートの様な配位子源及びシアン化物イオン、亜硫酸イオン、又は置換ホスフィンの様なイオウ抽出剤の反応の際に生成できる。その代わりに、 $[M']_2[Mo_3S_7A_6]$ (ここで、 $M'$ は対イオンであり、 $A$ は塩素、臭素、又はヨウ素の様なハロゲンである)の様な3核(trinuclear)モリブデン-ハロゲン化イオウ塩は、適当な液体/溶剤中でジアルキルジチオカーバメート又はジアルキルジチオホスファートの様な配位子源と反応して、油溶性又は油分散性の3核モリブデン化合物を形成してもよい。適当な液体/溶媒は、例えば、水性でも有機性でもよい。

40

化合物の油溶性又は油分散性は配位子の有機基の炭素原子数によって影響される。全ての配位子の有機基には炭素原子が合計21個以上存在しなければならない。好ましくは、選

50

扱される配位子源はその有機基中に十分な数の炭素原子を有することにより、その化合物を潤滑油組成物中に溶解するか分散せしめる。

ここで用いられる「油溶性」又は「分散性」なる用語は、必ずしも化合物や添加剤が全ての比率で油中に溶解、可溶化、混和又は懸濁可能であることを示さない。しかし、これらは、例えば、油が用いられる環境において所望の効果を発揮する程度に十分な量で油中に溶解するか或いは安定に分散する、ということの意味する。のみならず、もし必要であれば、他の添加剤を更に追加することはある特定の添加剤を高レベルで添加することを許容することがある。

好ましくは、モリブデン化合物は有機のモリブデン化合物である。のみならず、好ましくはモリブデン化合物はモリブデンジチオカーバメート(MoDTC)、モリブデンジチオホスファート、モリブデンジチオホスフィナート、モリブデンザンテート、モリブデンチオザンテート、モリブデンスルフィド、及びこれらの混合物から成る群から選択される。最も好ましくは、モリブデン化合物はモリブデンジチオカーバメートとして存在する。モリブデン化合物は3核のモリブデン化合物であってもよい。

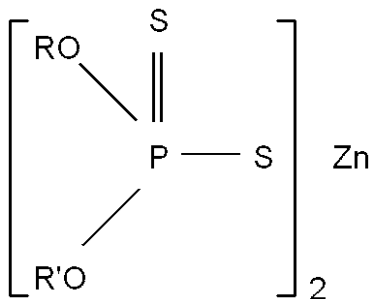
【0027】

[ジヒドロカルビルジチオホスファート金属塩]

ジヒドロカルビルジチオホスファート金属塩は老化防止剤及び抗酸化性物質として多用される。金属はアルカリ金属又はアルカリ土類金属、又はアルミニウム、鉛、錫、モリブデン、マンガン、ニッケル又は銅である。亜鉛塩は潤滑油に最も一般的に使われ、潤滑油組成物の全質量に対して0.1~10質量%、好ましくは0.2~2質量%添加される。それらは公知の方法に従って調製され、まず最初に、1以上のアルコール又はフェノールとP<sub>2</sub>S<sub>5</sub>との反応によりジヒドロカルビルジチオホスホン酸(DDPA)を形成させ、次いで生成したDDPAを亜鉛化合物で中和して、得ることが可能である。例えば、ジチオホスホン酸は一級及び二級アルコール類の混合物を反応して製造してもよい。代わりに、一方のヒドロカルビル基が完全に二級であり、他方のヒドロカルビル基が完全に一級の性質を有するという、複数のジチオホスホン酸を調製することも可能である。亜鉛塩を製造するには、いずれの塩基性又は中性の亜鉛化合物を用いてもよく、酸化物、水酸化物、及び炭酸塩が最も一般に用いられる。市販の添加剤には、中和反応で過剰の塩基性亜鉛化合物を用いるため、しばしば過剰な亜鉛を含有する。

好適な亜鉛ジヒドロカルビルジチオホスファート類はジヒドロカルビルジチオホスホン酸の油溶性塩であり、下式によって示される。

【化6】



ここで、RとR'は1~18、好適には2~12の炭素原子数を含むヒドロカルビル基であって同一でも異なってもよく、該ヒドロカルビル基はアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基、アルカリル基、及び脂環式基を含む。炭素原子数2~8であるアルキル基がR及びR'として特に好適である。よって、該ヒドロカルビル基は、例えば、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、アミル基、n-ヘキシル基、i-ヘキシル基、n-オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、2-エチルヘキシル基、フェニル基、ブチルフェニル基、シクロヘキシル基、メチルシクロペンチル基、プロベニル基、ブテニル基である。油溶性を得るためには、ジチオホスホン酸の全炭素原子数(即ち、RとR')は一般に約5以上である。よって、亜鉛ジヒドロカルビルジチオホスファート類は亜鉛ジアルキルジチオホスファート類を含む。本発明は、

リン含有率レベルとして0.02~0.12質量%、好ましくは0.03~0.10質量%含む潤滑油組成物と一緒に用いる際に、有用である。特に好ましくは、潤滑油組成物中のリン含有率レベルは0.08質量%未満、例えば0.05~0.08質量%である。

【0028】

#### [無灰分散剤]

無灰分散剤は、老化又は燃焼の際の油の酸化の結果、サスペンションオイル中に生成する不溶性物質を保持する。それらは、特にガソリンエンジン中でのスラッジの沈降やワニス形成を防止するので、特に有用である。無灰分散剤は、粒子と会合して分散効果がある1以上の官能基が結合した、油溶性の高分子炭化水素骨格を含む。典型的には、高分子骨格はアミン、アルコール、アミド、又はエステル極性部分を、しばしば橋かけ基を介して官能基化される。無灰分散剤は、例えば、油溶性塩、エステル類、アミノエステル類、アミド類、イミド類及び長鎖炭化水素置換されたモノ-及びジカルボン酸類又はそれらの無水物のオキサゾリン類、長鎖炭化水素を有するチオカルボン酸塩誘導体；ポリアミンが直接結合してい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反応で生成されるマンニヒ縮合生成物から選択してもよい。

これらの分散剤の油溶性高分子炭化水素骨格は、オレフィン高分子又はポリエチン、特に、高分子の主要なモル分率（即ち、50モル%超）がC2~C18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、ペンテン、オクテン-1、スチレン）、典型的にはC2~C5オレフィンを含む高分子から誘導されるのが典型的である。油溶性高分子炭化水素骨格は、ホモポリマー（例えば、ポリプロピレンまたはポリイソブチレン）であっても、2種以上のオレフィンのコポリマー（例えば、エチレンとプロピレンもしくはブチレンのような - オレフィンのコポリマー、又は2種の異なる - オレフィン類のコポリマー）であってもよい。他のコポリマーとしては、該コポリマー中の主要でないモル分率、例えば1~10モル%が、非共役ジエンであるものを含む。該非共役ジエンは、例えばC3~C22非共役ジオレフィン（例えば、イソブチレンとブタジエンとのコポリマー、又はエチレン、プロピレン及び1,4-ヘキサジエンまたは5-エチリデン-2-ノルボルネンのコポリマー）である。好ましくは、ポリイソブテニル（Mnが400~2,500、好適には950~2,200）コハク酸イミド分散剤である。好ましくは、本発明の重質ディーゼル(HDD)エンジン用潤滑油組成物は窒素含有分散剤を、窒素として組成物中に0.08~0.25質量%、好適には0.09~0.18質量%、より好適には0.10~0.15質量%含むような量で含む。

【0029】

#### [酸化防止剤]

酸化防止剤又は抗酸化物質は鉱油の性質を低下させて使用中に劣化するのを防止する。酸化劣化は潤滑油中のスラッジ、金属表面上のワニス状の堆積物、及び粘度上昇によって立証される。この様な酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール類、アルキル側鎖（好ましくはC5~C12）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類、アルキルフェノールスルフィド類、油溶性フェナート類及び硫化フェナート類、リン硫化又は硫化炭化水素類又はエステル類、リン酸エステル類、金属チオカルバメート類、U.S.特許No. 4,867,890に記載されている様な油溶性の銅化合物、及びモリブデン含有化合物を含む。

本発明での使用に適する、前記したヒンダードフェノール抗酸化物質以外のリンを含有しない補助的酸化防止剤としては、アルキル側鎖（好ましくはC5~C12）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類、ノニルフェノールスルフィドのカルシウム塩、無灰油溶性フェナート類、及び硫化フェナート類及びホスホ硫化又は硫化炭化水素類である。

2以上の芳香基が直接窒素に結合している芳香族アミン類は、もう一つの酸化防止剤用途に用いられる化合物群を構成する。それらは好ましくは少量で、例えば0.4質量%以下で用いられ、より好適には組成物中の他の成分の不純物として生じる量と同様の量以外すべて回避する。

10

20

30

40

50

2以上の芳香基が直接アミン性の窒素に結合している油溶性芳香族アミン類は、典型的には6~16個の炭素原子を含む。該アミン類は2以上の芳香基を有してもよい。合計3個以上の芳香基を有する化合物であって、2個の芳香基が共有結合または一つの原子又は原子団（例えば、酸素かイオウ原子、又は-CO-、-SO<sub>2</sub>-かアルキレン基）によって繋がり、2個が一つのアミンに直接結合する化合物は、2個以上の芳香基が直接窒素に結合している芳香族アミンと見做される。典型的には、該芳香環は、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシル基、アシルアミノ基、ヒドロキシ基及び窒素含有基から選択される1もしくはそれ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する2個以上の芳香基を有するこれらの油溶性芳香族アミン類の量は、好適には有効成分として0.4質量%を超えない。

10

【0030】

## 〔粘度調整剤〕

粘度調整剤(VM)は潤滑油に高温及び低温での作業性を付与するように機能する。用いられるVMはその単独の機能しか持たないことがあってもよいし、多機能であってもよい。最適な粘度調整剤の代表的例としては、ポリイソブチレン、エチレンとプロピレンのコポリマー、ポリメアクリル酸塩、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/イソプレン、スチレン/ブタジエン、イソプレン/ブタジエンの部分水素化コポリマー、同様に、ブタジエンとイソプレンの部分水素化ホモポリマーを挙げることができる。さらに分散剤としても作用する多機能粘度調整剤も知られている。

20

粘度指数向上・分散剤は粘度指数向上剤としても、分散剤としても機能する。粘度指数向上・分散剤の例としては、アミン類、例えばポリアミンと、ヒドロカルビル置換基が化合物に粘度指数向上性を付与するに十分な鎖長を含むヒドロカルビル置換モノ-またはジカルボン酸類との反応生成物を含む。一般に、粘度指数向上・分散剤は、例えば、ビニルアルコールのC4~C24不飽和エステル又はC3~C10不飽和モノカルボン酸もしくはC4~C10ジカルボン酸とC4~C20の不飽和の窒素含有モノマーとのポリマーであり；C2~C20オレフィンとアミン、ヒドロキシアミン又はアルコールで中和されたC3~C10の不飽和モノ-又はジ-カルボン酸とのポリマーのであり；又はエチレンとC3~C20オレフィンとのポリマーであって、さらにC4~C20不飽和窒素含有モノマーをグラフト反応し、又は不飽和酸がポリマー骨格にグラフトして、グラフト化した酸のカルボン酸グループとアミン、ヒドロ

30

【0031】

## 〔流動点降下剤〕

別名「潤滑油流動性改良剤」(LOFI)として知られている流動点降下剤は流体が流れるか又は注入可能な最低温度を低下する。このような添加剤は良く知られており、流体の低温流動性を改良する典型的な添加剤としては、C8~C18ジアルキルフマル酸エステル/酢酸ビニルコポリマー及びポリメタクリレート類がある。

【0032】

## 〔防錆剤〕

非イオン性ポリオキシアルキレンポリオール類及びそれらのエステル類、ポリオキシアルキレンフェノール類及びアニオン性のアルキルスルホン酸類から成る群から選択される防錆剤が使用可能である。

40

【0033】

## 〔腐食防止剤〕

銅及び鉛含有腐食防止剤は使用可能であるが、本発明組成においては必須ではない。これらの化合物の典型例としては、5~50個の炭素原子を含むチアゾールポリスルフィド類、それらの誘導体及びポリマーである。1,3,4-チアゾール類の誘導体、例えば米国特許No.2,719,125、2,719,126、3,087,932に記載されている様な1,3,4-チアゾール類の誘導体が典型例である。他の類似の物質としては、米国特許No.3,821,236、3,904,537、4,097,387、4,107,059、4,136,043、4,188,299、及び4,193,882に記載されている。他種の添加剤と

50

しては、チアゾールのチオ - 及びポリチオ - スルフェナミド類、例えば英国特許No.1,560,830に記載されているものがある。ベンゾトリアゾール誘導体もこの種の添加剤である。これらの化合物を潤滑油組成物に配合する場合、有効成分として0.2質量%を超えない量が好ましい。

#### 【0034】

##### [ 解乳化成分 ] (demulsifying component)

少量の解乳化成分を使用してもよい。好ましい解乳化成分は欧州特許No.330,522に記載されている。それは、多価アルコールにビスエポキシドを反応させて得られる付加体にアルキレンオキシドを反応させて得られる。解乳化剤は有効成分として0.1質量%を超えない量で用いなければならない。有効成分基準で0.001~0.05質量%の処理割合が便利である。

#### 【0035】

##### [ 泡コントロール ]

泡コントロールはポリシロキサン型消泡剤、例えば、シリコンオイルやポリジメチルシロキサンを含む多くの化合物によって達成することができる。

本発明では、配合品の粘度安定性を維持する添加剤を含むことが必要である場合がある。この様に、極性基含有添加剤が予備配合段階で適当に低い粘度を達成するとしても、ある幾つかの組成が長期保存時に粘度上昇することが観察されてきた。この粘度上昇をコントロールするのに有効な添加剤としては、前記で開示した無灰分散剤の調製において用いられるモノ - またはジカルボン酸又は無水物との反応により官能基化された長鎖炭化水素を含む。

ほんの一部の添加量が有効成分(A.I.)として機能する様に、潤滑油や添加剤濃縮物に希釈液の形で添加剤を加えることは珍しい事ではない。例えば、添加剤が50% A.I.の分散剤である場合、分散剤は同量の希釈剤と同時に添加してもよい。一方、洗浄剤は通常希釈剤中に生成されて或る特定のTBN値を与えるが、しばしば全てがA.I.基準で言及されるわけではない。ここで用いられる場合、質量%なる用語は、洗浄剤に適用される場合、特に指示されない限り、洗浄剤及び希釈剤の全質量に対して言及され、他の全ての添加剤に適用される場合は、特に指示されない限り、有効成分の質量を言及する。

個々の添加剤は簡便法として、ベースストックに配合してもよい。即ち、各成分は、所望の濃度になる様に、ベースストックかベースオイル配合品に分散するか或いは溶解することにより、直接ベースストックかベースオイル配合品に添加される。このような配合は室温かより高温で行われる。潤滑油組成物が1種以上の上記添加剤を含むとき、各添加物は、典型的にはそれらの所望の機能が果たせるような量で、ベースオイル中に配合される。クランクケース用潤滑油に用いられるこのような添加剤の代表的量を下記のリストに示す。リストに記載する全ての量は有効成分の質量%である。

#### 【0036】

添加剤	質量% (広義の範囲)	質量% (好ましい範囲)
無灰分散剤	0.1-20	1-8
金属洗浄剤	0.1-6	0.2-4
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ァート	0.1 - 6	0.1 - 4
抗酸化物質	0 - 5	0.01 - 1.5
流動点降下剤	0.01 - 5	0.01 - 1.5
抑泡剤	0 - 5	0.001 - 0.15
老化防止補助剤	0 - 0.5	0 - 0.2
摩擦調整剤	0 - 5	0 - 1.5
粘度調整剤	0 - 6	0.01 - 4
ベースストック	バランス	バランス

10

20

30

40

50

好適には、粘度調整剤及び流動点降下剤を除くすべての添加剤は、濃縮品か、最終潤滑油を製造するためにベースストック中に引き続いて配合されることになる添加剤パッケージ中に配合される。該濃縮品が既定量のベース潤滑油と配合する際に、該濃縮品が最終組成中の所望の濃度になる様な適当な量で添加剤を含有するべく、組成化されるのが典型的である。

濃縮品は米国特許No.4,938,880に記載される方法に従って調製されるのが好ましい。該特許では、約100 以上で予備配合される無灰分散剤と金属洗浄剤のプレミックスの製造について記載している。その後、プレミックス品は少なくとも85 まで冷却してから、追加成分を添加する。

【 0 0 3 7 】

[ クランクケース用潤滑油組成物 ]

クランクケース用潤滑油組成物は、濃縮品又は添加剤パッケージを2~25質量%、好ましくは4~20質量%、最も好ましくは約5~18質量%含み、残部はベースストックである。好ましくは、Noack揮発性試験 (ASTM D5880) により測定される最終クランクケース用潤滑油組成物の揮発性は15質量%以下、好ましくは13質量%以下、さらに好ましくは12質量%以下、最も好ましくは10質量%以下である。好適には、本発明の潤滑油組成物の構成上の (compositional) TBN (ASTM D4739) は10.5未満、例えば7.5~10.5であり、好ましくは9.5以下、例えば8.0~9.5である。

【 0 0 3 8 】

[ 潤滑油 ]

潤滑油は、粘度的にみて軽質の鉱物油から、ガソリンエンジンオイル、鉱物潤滑油及び重質ディーゼル油の様な重質の潤滑油までの範囲に亘る。一般に、油の粘度は、100 で測定すると、 $2\text{mm}^2/\text{sec}$  (センチストークス) ~  $40\text{mm}^2/\text{sec}$ 、特に $4\text{mm}^2/\text{sec}$  ~  $20\text{mm}^2/\text{sec}$ の範囲である。

天然油には、動物油や植物油 (例えば、ヒマシ油、ラード油) ; 液体石油オイル、及びパラフィン系、ナフテン系及びパラフィン - ナフテン混合系の水素精製、溶剤処理又は酸処理した鉱物油を含む。石炭又はシェールから誘導された潤滑油粘度の油もベースオイルとして有用である。

合成潤滑油としては、重合 (polymerized) 及び共重合 (interpolymerized) されたオレフィン (例えば、ポリブテン、ポリプロピレン、プロピレン - イソブテンコポリマー、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)) の様な炭化水素油とハロゲン置換炭化水素油を含み; さらに、アルキルベンゼン類 (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) ; ポリフェニル類 (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) ; アルキル化ジフェニルエーテル類、アルキル化ジフェニルスルフィド類、及びこれらの誘導体、類似物、同族体を含む。

末端水酸基がエステル化、エーテル化等により修飾されたアルキレンオキシドポリマー類及びインターポリマー類並びにその誘導体は公知の合成潤滑油としてもう一つのグループを構成する。これらの例示としては、エチレンオキシドかプロピレンオキシドの重合によって合成されるポリアルキレンポリマー類や、ポリオキシアルキレンポリマー類のアルキル及びアリールエーテル類 (例えば、分子量1,000のメチル-ポリイソ-プロピレングリコールエーテル、又は分子量1,000~1,500のポリエチレングリコールのジフェニルエーテル) ; それらのモノ - 及びポリ - カルボン酸エステル類、例えば酢酸エステル、テトラエチレングリコールのC3~C8混合脂肪酸エステル類及びC13オキソ酸ジエステル類を挙げることができる。

合成潤滑油のもう一つのグループとしては、ジカルボン酸類 (例えば、フタル酸、コハク酸、アルキルコハク酸、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、リノレン酸ダイマー、マロン酸、アルキルマロン酸、アルケニルマロン酸類) 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、

10

20

30

40

50

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。これらのエステルの特定の例としては下記の様な化合物を含む。即ち、アジピン酸ジブチル、セバシン酸ジ(2-エチルヘキシル)、フマル酸ジ-n-ヘキシル、セバシン酸ジオクチル、アゼライン酸ジイソクチル、アゼライン酸ジイソデシル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジデシル、セバシン酸ジエイコシル、リノレン酸ダイマーの2-エチルヘキシルジエステル、セバシン酸1モルとテトラエチレングリコール2モル及び2-エチルヘキサン酸2モルとの反応により形成される錯体エステルである。

合成油として有用なエステル類は、C5～C12モノカルボン酸類、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様なポリオール類とポリオールエステル類から調製されるものを含む。

10

ポリアルキル-、ポリアリール-、ポリアルコキシ-またはポリアリーロキシ-シリコンオイルとシリケートオイルの様なシリコンベースの油はもう一つの有用な合成潤滑油を構成し；この様な油としては、テトラエチルシリケート、テトライソプロピルシリケート、テトラ-(2-エチルヘキシル)シリケート、テトラ-(4-メチル-2-エチルヘキシル)シリケート、テトラ-(p-tert-ブチル-フェニル)シリケート、ヘキサ-(4-メチル-2-エチルヘキシル)ジシロキサン、ポリ(メチル)シロキサン類及びポリ(メチルフェニル)シロキサン類を含む。他の合成潤滑油としてはリン含有酸(例えば、トリクレジルホスファート、トリオクチルホスファート、デシルホスホン酸のジエチルエステル)の液体エステル類および重合したテトラヒドロフラン類を含む。

20

#### 【0039】

本発明の潤滑油には、未精製、精製、及び再精製した油も使用可能である。未精製油は天然油又は合成油から精製処理せずに直接得られるものである。例えば、レトルト操作(*retorting operation*)から直接得られるシェールオイル；蒸留工程から直接得られる石油；又は、エステル化工程から直接得られ、更なる処理を経ずに用いられるエステル油、などが未精製油となる。精製油は、当該オイルが1又は2段階の精製工程で処理されて1以上の性質を改良する場合を除いて、未精製油と類似している。蒸留、溶剤抽出、酸又は塩基抽出、ろ過、浸出(*percolation*)の様な多くの精製技術は当業者に公知のものである。再精製油は精製油を供給するために使用されたものと類似の工程で得られるが使用済みの油で開始する。この様な再精製油は再生利用又は再処理した油としても知られており、消費された添加剤や油分解生成物を除去する技術を用いて追加の処理に委ねられる場合がしばしばある。

30

潤滑油粘度の油としては、グループI、グループII、グループIII、グループIV、グループVベースストックもしくは前記ベースストックのベース油混合物を含む。Noack揮発性試験(*ASTM D5880*)により測定される油又は油混合物の揮発性が13.5%以下、好ましくは12%以下、より好ましくは10%以下、最も好ましくは8%以下であり；そして、粘度指数(VI)が120以上、好適には125以上、最も好適には130～140であることを前提に、潤滑油粘度の油としてはグループIII、グループIV又はグループVのベースストック、又はこれらの混合物であることが好ましい。

#### 【0040】

40

本発明におけるベースストックとベースオイルの定義は下記の発行物において見られる定義と同じである。即ち、米国石油協会(API)発行物“エンジンオイル ライセンス及び認証体系”，*Industry Services Department, Fourteenth Edition, December 1996, Addendum 1, December 1998*。当該発行物においては、ベースストックを下記の通り分類している。：

a) グループIのベースストックは、飽和化合物(*saturates*)を90%未満及び/又はイオウを0.03%超含み、表E-1で規定される試験法による粘度指数は80以上120未満である。

b) グループIIのベースストックは、飽和化合物を90%以上、イオウを0.03%以下含み、表E-1で規定される試験法による粘度指数は80以上120未満である。

c) グループIIIのベースストックは、飽和化合物を90%以上、イオウを0.03%以下含

50

み、表E-1で規定される試験法による粘度指数は120以上である。

d) グループIVのベースストックはポリアルファオレフィン(PAO)類である。

e) グループVのベースストックはグループI、II、III、又はIVのいずれにも含まれない他の全てのベースストックを含む。

【0041】

ベースストックに関する分析方法

性質	試験方法
飽和化合物	ASTM D 2007
粘度指数	ASTM D 2270
イオウ	ASTM D 2622
	ASTM D 4294
	ASTM D 4927
	ASTM D 3120

10

【実施例】

【0042】

本発明は、次に下記の例で記載されるが、これにより本発明の範囲が限定されるものではない。

[過剰塩基カルシウムスルホナート-フェナート洗浄剤の調製]

6種類の過剰塩基洗浄剤を、二酸化炭素の仕込み量を変えることにより、炭酸化度を変えて調製した(表1を見よ)。過剰塩基洗浄剤は下記の方法で調製した。

20

トルエン835g、メタノール417g、水23g、及び希釈用油18g(グループI、150N)を、温度を約20 に維持しながら反応器に導入して混合した。水酸化カルシウム(Ca(OH)<sub>2</sub>) (127g)を添加し、混合物を攪拌しながら温度40 に加熱する。かようにして得られたスラリーに対して、硫化フェノール65g(78%A.I.、1384mmol/kg)とアルキルベンゼンスルホン酸192g(82%A.I.、1,242 mmol/kg)を添加し、トルエン150g中に希釈した。混合物の温度を約28 に低下させ、この温度に保ちながら、二酸化炭素仕込み量の50%(各実施例に対する二酸化炭素の全仕込みg量は表1を見よ)を2時間に亘って注入した。その後、温度を1時間かけて60 まで上げてから、約28 に再度冷却した。更に、水酸化カルシウム(111g)を添加してから温度を約28 に維持し、その間、二酸化炭素仕込み量の残りの50%(各実施例に関する二酸化炭素の仕込みg量は表1を見よ)を2時間かけて混合物に注入した。この第2段目の炭酸化工程の後、温度を90分間で60 まで上げた。合成反応を完結させるため、生成物を60~160 に4時間加熱して溶媒と水分を除去した。この溶媒除去工程は下記の3段階で行われた。

30

- 大気圧下で、114 。この段階で、温度が75 に達したら、希釈剤オイルを更に追加した(各実施例に関するオイルの仕込みg量は表1を見よ)；

- 圧力500mbarで、114 ~125 に；そして

- 圧力250mbarで、125 ~160 。

生成物を150 でろ過して、沈降物を除去した。

過剰塩基洗浄剤の重要なキーとなる性質を表2に示す。

40

【0043】

【表 1】

表 1

実施例	スルホン酸		硫化フェノール		水酸化カルシウム		二酸化炭素		仕込み油
	仕込量 (g)	生成物中の 仕込量 (質量%)	仕込量 (g)	生成物中の仕 込量 (質量%)	仕込量 (g)	生成物中の仕 込量 (質量%)	仕込量 (g)	生成物中の 仕込量 (質量%)	
1	192	26.4	65	7.2	238	26.4	77	97.6	348
2	192	26.4	65	7.2	238	26.4	80	100.6	345
3	192	26.4	65	7.2	238	26.4	86	109	339
4	192	26.4	65	7.2	238	26.4	89	112.8	337
5	192	26.4	65	7.2	238	26.4	94	119.2	333
6	192	26.4	65	7.2	238	26.4	95	120.4	333

【 0 0 4 4 】

10

20

30

40

【 表 2 】

表 2

実施例	炭酸化度 ( ' DOC ' )			残留石灰 (体積%)	TBN (ASTM D2896)			動的粘度 (ASTM D445)			
	CO <sub>2</sub> (質量%)	CaCO <sub>3</sub> (質量%)	Ca(OH) <sub>2</sub> (質量%)		DOC (モル%)	測定値 (mgKOH/g)	目標値 (mgKOH/g)	差 (mgKOH/g)	100C	40C	VI
1	10.0	22.7	3.5	82.9	5.2	317	370	-53			
2	11.3	25.7	3.4	84.8	4.4	349	370	-21			
3	11.9	27.0	3.5	85.1	1.4	366	370	-4	99	1573	144
4	12.4	28.2	3.1	87.0	0.6	373	370	3	100	1571	145
5	12.8	29.1	2.3	90.5	0.6	370	370	0	101	1581	146
6	13.2	30.0	1.6	93.3	0.8	370	370	0	96	1463	147

【 0 0 4 5 】

10

20

30

40

50

〔摩擦調整剤との相溶性の評価〕

表3に示す様に、表1及び2においてDOCレベルが互いに異なる洗浄剤を通常の成分と組み合わせてGF-4型PCMO添加剤濃縮物を作製した。通常の成分は2種類の有機摩擦調整剤を含み、通常の過剰塩基カルシウム洗浄剤は前記有機摩擦調整剤との相溶性の問題を呈する。この非相溶性の一つの現象はコロイドの不安定化に起因する沈降物の生成である。配合方法と順序は同一である（高温における分散剤と洗浄剤の予備混合、次に低温での洗浄剤/分散剤予備混合物と他の添加剤との混合）。

【0046】

【表3】

表3

成分	配合量 (質量%)
PIBSA-PAM分散剤(50% a.i.)	37
370TBN洗浄剤 <sup>1</sup> 表1及び2の実施例1-6から	15
希釈油	14.99
ZDDP	11
ノニルアルキル化ジフェニルアミン	8
Ethanox4716 <sup>2</sup>	7
モリブデン老化防止剤	2
GMO <sup>3</sup>	3.5
E-T-2 <sup>4</sup>	1.5
抑泡剤	0.01
合計	100

10

20

注) <sup>1</sup>：一定のTBN値になるまで混合。TBNが370未満の洗浄剤には比例的に増して処理した。

<sup>2</sup>：Albemarle Corporation社の商標、C8ヒンダードフェノール抗酸化物質。

<sup>3</sup>：グリセロールモノオレート。

<sup>4</sup>：エトキシ化牛脂アミン、ex Tomah社の製品。

30

【0047】

次に、各添加剤濃縮品は、該濃縮品を60 に数週間保存し、生成した沈降物の量を定期的に測定する保存安定性試験にかけた。測定した沈降物の量が、該濃縮品の合計質量に対して、0.05体積%超である場合、添加剤濃縮品は保存試験に合格しなかったと見做した。相溶性試験の結果を表4に示す。放出された二酸化炭素の値から決定した結果、DOCが85%を超えると相溶性に相当な改善が認められる。その漸進的改善はDOC93%まで認められ、この場合、12週間保存後にようやく不合格になる。

【表 4】

表 4

DOC ex %CO <sub>2</sub>	82.9	84.8	85.1	87.0	90.5	93.3
実施例	1	2	3	4	5	6
週						
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2	0.00	0.25	0.00	0.00	0.00	0.00
3	0.25	1.00	0.20	0.00	0.00	0.00
4	0.50	1.00	0.25	0.00	0.00	0.00
5	0.70	1.40	0.30	0.00	0.00	0.00
6	0.70	1.40	0.50	トレース	トレース	トレース
7	0.70	1.40	0.70	トレース	トレース	トレース
8	0.80	1.40	0.70	0.10	トレース	トレース
9	1.00	1.50	0.80	0.10	0.05	0.05
10	1.00	1.50	1.00	0.15	0.10	0.05
11	1.00	1.50	1.00	0.15	0.10	0.05
12			1.00	0.20	0.15	0.10

10

20

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	
C 1 0 M 133/04	(2006.01)	C 1 0 M 133/04	
C 1 0 M 139/00	(2006.01)	C 1 0 M 139/00	Z
C 1 0 M 159/20	(2006.01)	C 1 0 M 159/20	
C 1 0 N 10/04	(2006.01)	C 1 0 N 10:04	
C 1 0 N 10/16	(2006.01)	C 1 0 N 10:16	
C 1 0 N 20/00	(2006.01)	C 1 0 N 20:00	Z
C 1 0 N 30/00	(2006.01)	C 1 0 N 30:00	A
C 1 0 N 40/25	(2006.01)	C 1 0 N 40:25	

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(72)発明者 スキナー フィリップ

イギリス オックスフォード オーエックス13 6ビービー アーピングドン ミルトン ヒル  
ビーオーボックス 1 インフィニウム ユーケイ リミテッド内

審査官 内藤 康彰

(56)参考文献 特開2002-256278(JP,A)

特開2006-291203(JP,A)

特開2006-045572(JP,A)

特開昭62-292892(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 1 0 M 1 0 1 / 0 0 - 1 7 7 / 0 0

C 1 0 N 1 0 / 0 0 - 8 0 / 0 0