

(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2019-73694
(P2019-73694A)

(43) 公開日 令和1年5月16日(2019.5.16)

(51) Int.Cl.

C 1 OM 135/00	(2006.01)	F 1	C 1 OM 135/00
C 1 OM 127/02	(2006.01)		C 1 OM 127/02
C 1 OM 135/04	(2006.01)		C 1 OM 135/04
C 1 OM 135/06	(2006.01)		C 1 OM 135/06
C 1 ON 30/10	(2006.01)		C 1 ON 30:10

テーマコード(参考)

4 H 1 O 4

審査請求 未請求 請求項の数 20 O L 外国語出願 (全 38 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2018-193037 (P2018-193037)
(22) 出願日	平成30年10月12日 (2018.10.12)
(31) 優先権主張番号	17196225.1
(32) 優先日	平成29年10月12日 (2017.10.12)
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人	500010875 インフィニューム インターナショナル リミテッド イギリス オックスフォードシャー オー エックス13 6ビービー アービングド ン ミルトン ヒル ピーオーボックス 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】潤滑油組成物

(57) 【要約】

【課題】硫黄-含有酸化防止剤およびアルケンを含めることにより、ニトリルエラストマーシール相溶性が改善された、潤滑油組成物を提供する。

【解決手段】潤滑油組成物であって、該組成物は、

- (A) 大量の、潤滑粘度を持つ油；
 - (B) 該潤滑油組成物に、0.01質量%以上の硫黄を与えるのに有効な少量の添加剤としての1種以上の油溶性または油分散性の硫黄-含有酸化防止剤；および
 - (C) 有効な少量の添加剤としての、10個以上の炭素原子を含む、1種以上の油溶性または油分散性のアルケン、
- を含み、またはこれらを混合することにより製造される。

【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、
 (A) 大量の、潤滑粘度を持つ油；
 (B) 該潤滑油組成物に、0.01質量%以上の硫黄を与えるのに有効な少量の添加剤としての、1種以上の油溶性または油分散性の硫黄-含有酸化防止剤；および
 (C) 有効な少量の添加剤としての、10個以上の炭素原子を含む、1種以上の油溶性または油分散性のアルケン、
 を含み、またはこれらを混合することにより製造される、前記潤滑油組成物。

【請求項 2】

前記1種以上の油溶性または油分散性の硫黄-含有酸化防止剤が、1種以上の硫化(C_4-C_{25})オレフィン；1種以上の硫黄-含有フェノール系酸化防止剤；1種以上の硫化脂肪族(C_7-C_{29})ヒドロカルビル脂肪酸エステル；1種以上の硫黄-含有モリブデン化合物；およびこれらの組合せから選択される、請求項1記載の組成物。

【請求項 3】

前記1種以上の硫黄-含有酸化防止剤が、1種以上の硫化脂肪族(C_7-C_{29})ヒドロカルビル脂肪酸(C_1-C_{20})アルキルエステル；1種以上の硫化脂肪族(C_7-C_{29})ヒドロカルビル脂肪酸グリセロールエステル；およびこれらの組合せである、請求項1または2記載の組成物。

【請求項 4】

前記1種以上の硫黄-含有酸化防止剤(B)が、1種以上の硫化脂肪族(C_7-C_{29})ヒドロカルビル脂肪酸メチルエステルである、請求項3記載の組成物。

【請求項 5】

前記1種以上の油溶性または油分散性の硫化脂肪族(C_7-C_{29})ヒドロカルビル脂肪酸エステルが、植物油および/または植物油のエステル交換反応生成物を硫化することにより誘導される、請求項2～4のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項 6】

前記1種以上の油溶性または油分散性の硫化脂肪族(C_7-C_{29})ヒドロカルビル脂肪酸エステルが、パーム油、コーン油、グレープシード油、ココナッツオイル、綿実油、小麦胚芽油、大豆油、サフランオイル、オリーブオイル、ピーナッツオイル、菜種油、ヒマワリ油、またはこれらのエステル交換反応生成物、およびこれらの組合せ、特に菜種油、パーム油またはこれらのエステル交換反応生成物、およびこれらの組合せを硫化処理することにより誘導される、請求項5記載の組成物。

【請求項 7】

前記1種以上の硫化脂肪族(C_7-C_{29})ヒドロカルビル脂肪酸エステルが、5～30質量%の硫黄含有率を持つ、請求項2～6のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項 8】

前記1種以上の硫黄-含有モリブデン化合物が、1種以上の硫黄-含有有機モリブデン化合物、好ましくは1種以上のモリブデンジチオカルバメートである、請求項2記載の組成物。

【請求項 9】

前記硫黄-含有酸化防止剤が、0.03質量%以上の硫黄を前記潤滑油組成物に与える量で存在する、請求項1～8のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項 10】

前記1種以上のアルケン(C)が、12個以上の炭素原子を含む、請求項1～9のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項 11】

前記1種以上の油溶性または油分散性のアルケン(C)が、1種以上の $C_{12}-C_{18}$ アルケンである、請求項1～10のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項 12】

10

20

30

40

50

前記 1 種以上の油溶性または油分散性のアルケン(C)が、1 種またはそれ以上の線状で非環式のC₁₂-C₁₈アルク-1-エンである、請求項 1 ~ 1 1 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 1 3】

前記 1 種以上の油溶性または油分散性のアルケン(C)が、ドデセ-1-エン、テトラデセ-1-エン、ヘキサデセ-1-エン、オクタデセ-1-エンおよびこれらの組合せを含む、請求項 1 2 記載の組成物。

【請求項 1 4】

前記 1 種以上の、10 個以上の炭素原子を持つ油溶性または油分散性のアルケン(C)が、前記潤滑油組成物の全質量を基準として 0.1 質量 % 以上の量で存在する、請求項 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載の組成物。

10

【請求項 1 5】

前記潤滑油組成物が、添加剤成分(B)および(C)以外の、無灰分散剤、金属洗浄剤、防錆剤、酸化防止剤、流動点降下剤、摩耗防止剤、摩擦調整剤、解乳化剤、消泡剤および粘度調整剤から選択される 1 種以上の補助添加剤を、有効な少量で更に含む、請求項 1 ~ 1 4 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 1 6】

火花点火式または圧縮点火式内燃機関を潤滑する方法であって、該機関を、請求項 1 ~ 1 5 のいずれか 1 項に記載の潤滑油組成物で潤滑する工程を含む、前記方法。

【請求項 1 7】

大量の潤滑粘度を持つ油と、請求項 1 ~ 1 5 のいずれか 1 項に定義された有効な少量での添加剤としての 1 種以上の油溶性または油分散性の硫黄-含有酸化防止剤(B)とを含む潤滑油組成物における、有効な少量での添加剤としての、火花点火式または圧縮点火式内燃機関の潤滑において、該潤滑油組成物と該内燃機関中に存在するニトリルエラストマーシールとの相溶性を改善するための、請求項 1 ~ 1 5 のいずれか 1 項に定義された 1 種以上の油溶性または油分散性のアルケン(C)の使用。

20

【請求項 1 8】

大量の潤滑粘度を持つ油と、請求項 1 ~ 1 5 のいずれか 1 項に定義された有効な少量での添加剤としての 1 種以上の油溶性または油分散性の硫黄-含有酸化防止剤(B)とを含む潤滑油組成物における、有効な少量での添加剤としての、火花点火式または圧縮点火式内燃機関の潤滑において、該硫黄-含有酸化防止性添加剤(類)(B)および該内燃機関内に存在するニトリルエラストマーシールに関連する非相溶性を防止および抑制するための、請求項 1 ~ 1 5 のいずれか 1 項に定義された 1 種以上の油溶性または油分散性のアルケン(C)の使用。

30

【請求項 1 9】

大量の潤滑粘度を持つ油と、請求項 1 ~ 1 5 のいずれか 1 項に定義された有効な少量での添加剤としての 1 種以上の油溶性または油分散性の硫黄-含有酸化防止剤(B)とを含む潤滑油組成物における、有効な少量での添加剤としての、火花点火式または圧縮点火式内燃機関の潤滑において、該硫黄-含有酸化防止剤(類)に関連する銅腐蝕および/または鉛腐蝕を減じおよび/または抑制するための、請求項 1 ~ 1 5 のいずれか 1 項に定義された 1 種以上の油溶性または油分散性のアルケン(C)の使用。

40

【請求項 2 0】

前記 1 種以上の油溶性または油分散性の硫黄-含有酸化防止剤に係る酸化防止性能が、実質的に維持される、請求項 1 7 ~ 1 9 のいずれか 1 項に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、自動車エンジン用の潤滑油組成物(自動車用潤滑油組成物)、特にクランクケース用潤滑油組成物に関する。より具体的には、排他的ではないが、本発明は、ガソリン(火花点火式)およびディーゼル(圧縮点火式)内燃機関において使用するための、クランクケース用潤滑油組成物(クランクケース潤滑油)に関する。特に、本発明は、硫黄-含有添

50

加剤成分、例えば硫黄-含有酸化防止性添加剤成分を含み、典型的に、自動車エンジンを潤滑するために用いられた場合に、改善されたニトリルエラストマーシール(nitrile elastomer seal)相溶化性能を呈するような潤滑油組成物に係る。同様に、本発明は、排他的ではないが、硫黄-含有添加剤成分、例えば硫黄-含有酸化防止性成分を含み、自動車エンジンを潤滑するために用いられた場合に、改善された銅腐蝕性能および/または鉛腐蝕性能を呈するような潤滑油組成物に係る。更に、本発明は、また硫黄-含有添加剤成分、特に硫黄-含有酸化防止剤成分を含むような潤滑油組成物における、該潤滑油組成物をエンジンの潤滑のために使用した場合に、該硫黄-含有添加剤成分と関連するニトリルエラストマーシール(類)との非相溶性を軽減し、および/または該硫黄-含有添加剤成分と関連する銅腐蝕を軽減しおよび/または鉛腐蝕を軽減するための、添加剤成分としてのアルケン(類)の使用に係り、ニトリルシールの相溶化性能および/または銅腐蝕性能および/または鉛腐蝕性能におけるこのような改善は一般的に達成可能であり、一方で該潤滑油の酸化防止性能を実質的に維持する(即ち、該硫黄-含有酸化防止性添加剤成分の有効性に実質上の影響を及ぼすことなしに)。

10

【背景技術】

【0002】

自動車エンジン用の潤滑油組成物(例えば、クランクケース用潤滑油)は、これらエンジンにおける特定の潤滑油の使用を保証するのに先立って、その消費者によりおよびエンジンの製造業者により典型的に要求される、該潤滑油の性能特性を高めるための添加剤を含む。しかし、該潤滑油の性能特性を高めようとの要望と同時に、環境上の配慮および汚染制御デバイス(例えば、触媒コンバータおよび微粒子トラップ)との相溶性保証両者のために、該潤滑油中の硫酸灰分、リンおよび硫黄の含有率を下げるための、絶えることのない努力がなされている。

20

エンジン性能を高めるために使用される、多くの型の潤滑油組成物用添加剤がある。特定の添加剤は、エンジン性能の一側面において利点を示すものの、同一の添加剤が、同様に別の側面において有害な効果を示す可能性がある。硫黄-含有化合物は、特にこれらの酸化防止性能特性のために、潤滑油における別のかつ補足的な添加剤成分として考えられてきたが、これらの硫黄-含有化合物は、主としてこのような化合物の硫黄含有率および銅腐蝕および/または鉛腐蝕(特に銅腐蝕)と関連する該潤滑油への硫黄の導入、および現代の内燃機関およびトランスミッションにおいて存在するニトリルエラストマーシールとの低い相溶性のために、限られたおよび様々な成功の程度で使用してきた。それらのエンジンにおいて使用するための潤滑油を保証するのに先立って、エンジンの製造業者等(しばしば「OEMs」と呼ばれる)は、該潤滑油が、ニトリルエラストマーシールとの相溶性に関するテスト、銅および鉛腐蝕テストを含む、多数の性能テストに合格することを要求する。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

従って、本発明は、硫黄-含有添加剤成分、好ましくは硫黄-含有酸化防止性添加剤成分を含む潤滑油組成物(特に、自動車内燃機関用潤滑油組成物)を提供することを目的としており、該組成物は、使用に際して、好ましくは該硫黄-含有添加剤と関連するその酸化防止性能を著しく損なうことなしに、ニトリルエラストマーシールとの改善された相溶性を呈する。同様に、本発明は、硫黄-含有添加剤化合物、好ましくは硫黄-含有酸化防止性添加剤を含有する潤滑油組成物を提供することをも目的としており、そこにおいて該潤滑油組成物は、好ましくは該硫黄-含有添加剤と関連するその酸化防止性能を著しく損なうことなしに、改善された銅腐蝕および/または鉛腐蝕性能特性(1または複数)、特に銅腐蝕性能特性を呈する。

40

【課題を解決するための手段】

【0004】

第一の局面に従えば、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、

50

- (A) 大量の潤滑粘度を持つ油；
 (B) 該潤滑油組成物に、0.01質量%以上 の硫黄を与えるのに有効な少量の添加剤としての1種以上の油溶性または油分散性の硫黄-含有酸化防止剤；および
 (C) 有効な少量の添加剤としての、10個以上の炭素原子を含む、1種以上の油溶性または油分散性のアルケン、
 を含み、またはこれらを混合することにより製造される。

好ましくは、本発明の上記潤滑油組成物は、内燃機関のためのクランクケース用潤滑油である。適切には、本発明の該潤滑油組成物は、ガソリン(火花点火式)およびディーゼル(圧縮点火式)内燃機関を潤滑するのに適している。

【0005】

10

予想外のことには、本明細書において定義されるような、10個以上の炭素原子(好ましくは12個以上の炭素原子)を含む1種以上の油溶性または油分散性のアルケン(C)が、大量の潤滑粘度を持つ油と、本明細書において定義されるような、有効な少量での添加剤としての1種以上の油溶性または油分散性の硫黄-含有酸化防止剤(B)とを含有する潤滑油組成物において、現代の内燃機関において存在するニトリルエラストマーシールと該潤滑油組成物との相溶性を改善するために、有効な少量での添加剤として使用できることが分かった。その上、ニトリルエラストマーシールの相溶性における該改善は、典型的には、一方で該潤滑油組成物および/または該硫黄-含有酸化防止性添加剤(B)に係る酸化防止性能特性を実質的に維持しつつ(即ち、実質的に、該硫黄-含有酸化防止性添加剤の有効性を損なうことなく)達成し得る。従って、ここにおいて定義されるような、上記の10個以上の炭素原子(好ましくは12個以上の炭素原子)を含む1種以上の油溶性または油分散性のアルケン(C)を、有効な少量での潤滑組成物における添加剤として使用して、該潤滑油組成物をエンジン、特に内燃機関を潤滑するのに使用した場合に、ここにおいて定義されるようなニトリルエラストマーシールと硫黄-含有酸化防止性添加剤(B)との間の非相溶化を防ぎまた抑制し、その上該硫黄-含有酸化防止性添加剤(B)と関連するその酸化防止性能を実質的に維持することが可能であることを見出した。

20

【0006】

30

加えて、ここにおいて定義されるような、上記の10個以上の炭素原子(好ましくは12個以上の炭素原子)を含む、1種以上の油溶性または油分散性のアルケン(C)を、大量の潤滑粘度を持つ油と、ここにおいて定義されたような、有効な少量での添加剤としての1種以上の油溶性または油分散性の硫黄-含有酸化防止剤(B)とを含有する潤滑油組成物における、有効な少量での添加剤として使用して、このような潤滑油組成物と関連する銅および/または鉛、特に銅の腐蝕を減じおよび/または抑制することが可能であることも分かった。更に、防錆性能におけるこのような改善は、典型的には、一方で該潤滑油組成物および/または該硫黄-含有酸化防止性添加剤(B)に係る酸化防止性能特性を実質上維持しつつ(即ち、該硫黄-含有酸化防止性添加剤の有効性を実質的に損なうことなしに)達成することができる。従って、ここにおいて定義されたような、10個以上の炭素原子(好ましくは、12個以上の炭素原子)を持つ上記1種以上の油溶性または油分散性のアルケン(C)を、有効な少量での潤滑組成物における添加剤として使用して、該潤滑油組成物をエンジン、特に内燃機関を潤滑するために使用した場合に、ここにおいて定義したような、硫黄-含有酸化防止性添加剤(B)と関連する銅および/または鉛、特に銅の腐蝕を防止および/または抑制し、その上該硫黄-含有酸化防止性添加剤(B)に係るその酸化防止性能を実質的に維持し得ることが分かった。

40

【0007】

第二の局面に従えば、本発明は、火花点火式または圧縮点火式内燃機関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、本発明に係る上記第一の局面に従って定義された潤滑油組成物で潤滑処理する工程を含む。好ましくは、該火花点火式または圧縮点火式内燃機関は、自動車の内燃機関である。

【0008】

50

第三の局面に従えば、本発明は、大量の潤滑粘度を持つ油と、ここにおいて定義される

有効な少量での添加剤としての1種以上の油溶性または油分散性の硫黄-含有酸化防止剤(B)とを含有する潤滑油組成物における、有効な少量での添加剤としての、火花点火式または圧縮点火式内燃機関において、該内燃機関内に存在するニトリルエラストマーシールと該潤滑油組成物との相溶性(例えば、該機関の運転中の)を改善するための、ここにおいて定義される10個以上の炭素原子(好ましくは、12個以上の炭素原子)を含む1種以上の油溶性または油分散性のアルケン(C)の使用を提供するものである。

【0009】

第四の局面に従えば、本発明は、大量の潤滑粘度を持つ油と、有効な少量での添加剤としての、ここにおいて定義される1種以上の油溶性または油分散性の硫黄-含有酸化防止剤(B)とを含有する潤滑油組成物における、有効な少量での添加剤としての、火花点火式または圧縮点火式内燃機関の潤滑処理において、該内燃機関内に存在する該硫黄-含有酸化防止性添加剤(B)およびニトリルエラストマーシールに関連する非相溶性(例えば、該機関の運転中の)を防止しおよび/または抑制するための、10個以上の炭素原子(好ましくは、12個以上の炭素原子)を持つ1種以上の油溶性または油分散性のアルケン(C)の使用を提供するものである。10

【0010】

第五の局面に従えば、本発明は、大量の潤滑粘度を持つ油と、有効な少量での添加剤としての、ここにおいて定義されたような1種以上の油溶性または油分散性の硫黄-含有酸化防止剤(B)とを含む潤滑油組成物における、有効な少量での添加剤としての、火花点火式または圧縮点火式内燃機関の潤滑処理において、該潤滑油組成物の銅腐蝕(例えば、該機関の運転中の)を減じおよび/または抑制するための、ここにおいて定義された10個以上の炭素原子(好ましくは、12個以上の炭素原子)を持つ1種以上の油溶性または油分散性のアルケン(C)の使用を提供するものである。20

【0011】

第六の局面に従えば、本発明は、大量の潤滑粘度を持つ油と、有効な少量での添加剤としての、ここにおいて定義されたような1種以上の油溶性または油分散性の硫黄-含有酸化防止剤(B)とを含む潤滑油組成物における、有効な少量での添加剤としての、火花点火式または圧縮点火式内燃機関の潤滑処理において、該硫黄-含有酸化防止性添加剤(B)に関連する銅腐蝕を(例えば、該機関の運転中の)減じおよび/または抑制するための、ここにおいて定義された10個以上の炭素原子(好ましくは12個以上の炭素原子)を含む1種以上の油溶性または油分散性のアルケン(C)の使用を提供するものである。30

【0012】

第七の局面に従えば、本発明は、大量の潤滑粘度を持つ油と、有効な少量での添加剤としての、ここにおいて定義されたような1種以上の油溶性または油分散性の硫黄-含有酸化防止剤(B)とを含有する潤滑油組成物における、有効な少量での添加剤としての、火花点火式または圧縮点火式内燃機関の潤滑処理において、該潤滑油組成物の鉛腐蝕(例えば、該機関の運転中の)を減じおよび/または抑制するための、ここにおいて定義されたような10個以上の炭素原子(好ましくは、12個以上の炭素原子)を含む1種以上の油溶性または油分散性のアルケン(C)の使用を提供するものである。

【0013】

第八の局面に従えば、本発明は、大量の潤滑粘度を持つ油と、有効な少量での添加剤としての、ここにおいて定義された1種以上の油溶性または油分散性の硫黄-含有酸化防止剤(B)とを含有する潤滑油組成物における、有効な少量での添加剤としての、火花点火式または圧縮点火式内燃機関の潤滑処理において、該硫黄-含有酸化防止性添加剤(B)に関連する鉛腐蝕(例えば、該機関の運転中の)を減じおよび/または抑制するための、ここにおいて定義された10個以上の炭素原子(好ましくは、12個以上の炭素原子)を持つ1種以上の油溶性または油分散性のアルケン(C)の使用を提供する。40

【0014】

適切には、ここにおいて定義されたような、10個以上の炭素原子(好ましくは、12個以上の炭素原子)を持つ上記1種以上の油溶性または油分散性のアルケン(C)の、本発明の第50

一の局面に係るおよび本発明の第二乃至第八の局面において定義された上記潤滑油組成物における上記使用は、典型的には上記硫黄-含有酸化防止剤(B)に係る酸化防止性能特性に有意に影響を及ぼさない(即ち、該硫黄-含有酸化防止剤と関連する酸化防止性能は、実質的に維持される)。従って、本発明の第三乃至第八局面に係る各独立した使用において、本発明の第二の局面に従う上記方法においておよび本発明の第一の局面に係る潤滑油組成物において、上記1種以上の油溶性または油分散性の硫黄-含有酸化防止剤(B)の酸化防止性能および/または該潤滑油組成物の酸化防止性能は、該潤滑油組成物中の添加剤成分としての、ここにおいて定義された、10個以上の炭素原子(好ましくは、12個以上の炭素原子)を持つ上記1種以上の油溶性または油分散性のアルケン(C)を含めたにも拘らず、典型的には実質上維持される(即ち、実質的に影響されない)。

10

【0015】

適切には、本発明の第三乃至第八の局面において定義された潤滑油組成物各々は、各々独立に、ここにおいて定義したような上記1種以上の硫黄-含有酸化防止剤(B)を、該潤滑油組成物に0.01質量%以上の硫黄を与える量で含むことができる。

好ましくは、上記1種以上の油溶性または油分散性の硫黄-含有酸化防止剤は、1種以上の硫化(C_4-C_{25})オレフィン；1種以上の硫黄-含有フェノール系酸化防止剤；1種以上の硫化脂肪族(C_7-C_{29})ヒドロカルビル脂肪酸エステル；1種以上の硫黄-含有モリブデン化合物；およびこれらの組合せから選択される。非常に好ましい1種以上の硫黄-含有酸化防止剤は、1種以上の硫化脂肪族(C_7-C_{29})ヒドロカルビル脂肪酸エステル；1種以上の硫黄-含有モリブデン化合物；およびこれらの組合せである。特に好ましいものは、1種以上の硫化脂肪族(C_7-C_{29})ヒドロカルビル脂肪酸エステルである。

20

【0016】

好ましくは、本発明の第一の局面に係るおよび本発明の第二乃至第八の局面において定義された上記潤滑油組成物(1または複数)は、各々独立に、上記1種以上の硫黄-含有酸化防止剤(B)を、該潤滑油組成物の全質量を基準として0.01質量%以上、より好ましくは0.02質量%以上、より一層好ましくは0.03質量%以上、更に一層好ましくは0.04質量%以上の硫黄を、該潤滑油組成物に与える量で含むことができる。好ましくは、本発明の第一の局面に係るおよび本発明の第二乃至第八の局面において定義された該潤滑油組成物(1または複数)は、各々独立に、該1種以上の硫黄-含有酸化防止剤(B)を、該潤滑油組成物の全質量を基準として0.5質量%以下、より好ましくは0.4質量%以下、より一層好ましくは0.3質量%以下、更に一層好ましくは0.2質量%以下、より一層好ましくは0.15質量%以下の硫黄を、該潤滑油組成物に与える量で含むことができる。適切には、本発明の第一の局面に係るおよび本発明の第二乃至第八の局面において定義されたような該潤滑油組成物(1または複数)は、各々独立に、該1種以上の硫黄-含有酸化防止剤(B)を、該潤滑油組成物の全質量を基準として0.02~0.2質量%、好ましくは0.02~0.15質量%、より一層好ましくは0.02~0.1質量%、更に一層好ましくは0.04~0.1質量%の硫黄を、該潤滑油組成物に与える量で含むことができる。

30

【0017】

好ましくは、本発明の第一の局面に係るおよび本発明の第二乃至第八の局面において定義されたような上記潤滑油組成物(1または複数)は、各々独立に、10個以上の炭素原子(好ましくは、12個以上の炭素原子)を持つ上記1種以上の油溶性または油分散性のアルケン(C)を、該潤滑油組成物の全質量を基準として0.01質量%以上、より好ましくは0.03質量%以上、より一層好ましくは0.05質量%以上、更に一層好ましくは0.07質量%以上、より一層好ましくは0.10質量%以上、より一層好ましくは0.15質量%以上、より一層好ましくは0.20質量%以上という量で含むことができる。好ましくは、本発明の第一の局面に係るおよび本発明の第二乃至第八の局面において定義されたような該潤滑油組成物(1または複数)は、各々独立に、10個以上の炭素原子(好ましくは、12個以上の炭素原子)を持つ該1種以上の油溶性または油分散性のアルケン(C)を、該潤滑油組成物の全質量を基準として7.5質量%以下、より好ましくは5.0質量%以下、より好ましくは4.0質量%以下、より一層好ましくは3.0質量%以下、より一層好ましくは2.0質量%以下、更に一層好ましくは1.5質量

40

50

%以下という量で含むことができる。適切には、本発明の第一の局面に係るおよび本発明の第二乃至第八の局面において定義されたような該潤滑油組成物(1または複数)は、各々独立に、10個以上の炭素原子(好ましくは、12個以上の炭素原子)を持つ該1種以上の油溶性または油分散性のアルケン(C)を、該潤滑油組成物の全質量を基準として0.05~3.0質量%、好ましくは0.1~2.0質量%、より好ましくは0.2~1.5質量%という量で含むことができる。

【0018】

本発明の第一の局面に係るおよび本発明の第二、第三、第四、第五、第六、第七および第八の局面において定義されたような上記潤滑油組成物は、各々独立に、更に1種以上の油溶性または油分散性の非硫黄-含有無灰酸化防止剤(D)を、有効な少量での添加剤として含むことができる。好ましくは、該1種以上の非硫黄-含有無灰酸化防止剤は、アミン系酸化防止剤、例えば芳香族アミン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、例えばヒンダードフェノールエステル、またはこれらの組合せを含む。存在する場合、該1種以上の非硫黄-含有無灰酸化防止剤(D)は、好ましくは芳香族アミン系酸化防止剤を含む。好ましくは、存在する場合には、該1種以上の非硫黄-含有無灰酸化防止剤(D)、またはこのような酸化防止剤の総量は、該潤滑油組成物の全質量を基準として0.1~5.0質量%、好ましくは0.25~3.0質量%の量で存在する。

10

【0019】

好ましくは、本発明の第一の局面のおよび本発明の第二、第三、第四、第五、第六、第七および第八の局面において定義されたような上記潤滑油組成物(1または複数)は、各々独立に、更に1種以上のジヒドロカルビルジチオホスフェート金属塩(E)(例えば、ZDDP(1または複数))を、有効な少量での添加剤成分として含むことができる。適切には、存在する場合、該1種以上のジヒドロカルビルジチオホスフェート金属塩(例えば、ZDDP(1または複数))は、該潤滑油組成物の全質量を基準として、かつASTM D5185に従って測定されたものとして、1,200ppm以下、好ましくは1,000ppm以下、より好ましくは900ppm以下、最も好ましくは850ppm以下のリンをもたらすのに十分な量で、該潤滑油組成物(1または複数)に添加される。適切には、存在する場合、該1種以上のジヒドロカルビルジチオホスフェート金属塩(例えば、ZDDP(1または複数))は、該潤滑油組成物の全質量を基準として、かつASTM D5185に従って測定されたものとして、少なくとも100ppm、好ましくは少なくとも350ppm、より好ましくは少なくとも500ppmのリン(phosphorous)を与えるのに十分な量で、該潤滑油組成物(1または複数)に添加される。ジヒドロカルビルジチオホスフェート金属塩(類)(E)は酸化防止活性を示すことができるが、このような化合物は、本発明の文脈内の硫黄-含有酸化防止剤(類)(B)とはみなされないことが理解されるであろう。

20

【0020】

好ましくは、本発明の第一局面に係るおよび本発明の第二、第三、第四、第五、第六、第七および第八の局面において定義されたような上記潤滑油組成物(1または複数)は、各々独立に、更に1種以上の無灰分散剤(F)をも含むことができる。好ましくは、該1種以上の無灰分散剤は、1種以上の窒素-含有無灰分散剤、より好ましくは1種以上のポリアルケニルサクシンイミド分散剤、最も好ましくは1種以上のポリイソブテニルサクシンイミド分散剤を含む。適切には、存在する場合、該1種以上の無灰分散剤は、該潤滑油組成物の全質量を基準として0.1~20質量%、好ましくは1~15質量%、より好ましくは2~10質量%の量で存在する。適切には、存在する場合、該1種以上の窒素-含有無灰分散剤は、該組成物の全質量を基準として、かつASTM法D5291に従って測定されたものとして、0.20質量%まで、好ましくは0.15質量%まで、より好ましくは0.10質量%までの窒素を該潤滑油組成物(1または複数)に与える。適切には、存在する場合、該1種以上の窒素-含有無灰分散剤は、該組成物の全質量を基準として、かつASTM法D5291に従って測定された値として、0.01質量%以上、好ましくは0.02質量%以上、より好ましくは0.03質量%以上の窒素を、該潤滑油組成物(1または複数)に与える。

30

上記1種以上の無灰分散剤は、存在する場合には、上記潤滑油組成物の全質量を基準として少なくとも10ppm、例えば少なくとも30ppm、例えば少なくとも50ppm、または更には

40

50

少なくとも70ppmのホウ素を、該潤滑油組成物(1または複数)に与える、1種以上のホウ酸化無灰分散剤を含むことができる。存在する場合、該ホウ酸化無灰分散剤(1または複数)は、適切には、該潤滑油組成物の全質量を基準として1,000ppm以下、好ましくは750ppm以下、より好ましくは500ppm以下のホウ素を該潤滑油組成物に与える。

【0021】

好ましくは、本発明の第一局面に係るおよび本発明の第二、第三、第四、第五、第六、第七および第八局面において定義されたような上記潤滑油組成物は、各々独立に、更に添加剤成分(B)および(C)、および存在する場合には随意の添加剤成分(D)～(F)以外の、金属洗浄剤、防錆剤、酸化防止剤、流動点降下剤、分散剤、摩耗防止剤、摩擦調整剤、解乳化剤、消泡剤および粘度調整剤から選択される、1種以上の補助添加剤をも、有効な少量(例えば、0.1～30質量%)で含むことができる。10

適切には、本発明の第一の局面に係るおよび本発明の第二、第三、第四、第五、第六、第七および第八の局面において定義されたような上記潤滑油組成物は、各々独立に、該組成物の全質量を基準として1.2質量%以下、好ましくは1.1質量%以下、より好ましくは1.0質量%以下(ASTM D874)の硫酸灰分含有率を持つ。

【0022】

好ましくは、本発明の第一局面に係るおよび本発明の第二、第三、第四、第五、第六、第七および第八局面において定義されたような上記潤滑油組成物は、各々独立に、低レベルのリンを含む。適切には、該潤滑油組成物(1または複数)は、各々独立に、該組成物の全質量を基準として0.12質量%以下、好ましくは0.11質量%以下、より好ましくは0.10質量%以下、より一層好ましくは0.09質量%以下、より一層好ましくは0.08質量%以下、最も好ましくは0.07質量%以下のリン(ASTM D5185)という量にてリンを含む。適切には、該潤滑油組成物(1または複数)は、各々独立に、該組成物の全質量を基準として0.01質量%以上、好ましくは0.02質量%以上、より好ましくは0.03質量%以上、より一層好ましくは0.05質量%以上のリン(ASTM D5185)という量にてリンを含む。20

【0023】

典型的には、上記潤滑油組成物(1または複数)は低レベルの硫黄を含むことができる。好ましくは、本発明の第一の局面に係るおよび本発明の第二、第三、第四、第五、第六、第七および第八の局面において定義されたような上記潤滑油組成物は、各々独立に、該組成物の全質量を基準として0.6質量%まで、より好ましくは0.5質量%まで、より一層好ましくは0.4質量%まで、より一層好ましくは0.3質量%まで、より一層好ましくは0.2質量%までの硫黄(ASTM D2622)という量にて硫黄を含む。30

典型的には、本発明の第一局面に係るおよび本発明の第二、第三、第四、第五、第六、第七および第八局面において定義されたような上記潤滑油組成物は、各々独立に、該組成物の全質量を基準として、かつASTM法D5291に従って測定されたものとして、0.30質量%まで、より好ましくは0.20質量%まで、最も好ましくは0.15質量%までの窒素を含む。

【0024】

適切には、本発明の第一の局面に係るおよび本発明の第二、第三、第四、第五、第六、第七および第八の局面において定義されたような上記潤滑油組成物は、各々独立に、4～15mgKOH/g、好ましくは5～12mgKOH/gという、ASTM D2896に従って測定されたような全塩基価(TBN)を持つ。好ましい一態様によれば、本発明の該第一の局面に係るおよび該第二乃至第八の局面において定義された該潤滑油組成物は、40

(A) 大量の、潤滑粘度を持つ油；

(B) 該潤滑油組成物に、0.01質量%以上の硫黄を与えるのに有効な少量の添加剤としての、硫化C₄～C₂₅オレフィン(類)、硫化脂肪族(C₇～C₂₉)ヒドロカルビル脂肪酸エステル(類)、無灰硫化フェノール系酸化防止剤(類)、硫黄-含有有機モリブデン化合物(類)およびこれらの組合せから選択される、1種以上の油溶性または油分散性の硫黄-含有酸化防止剤；および

(C) 該潤滑油組成物の全質量を基準として0.01質量%以上という有効な少量での添加剤としての、1種以上の油溶性または油分散性のC₁₀～C₂₀、好ましくはC₁₂～C₂₀、好ましく

10

20

30

40

50

はC₁₂～C₁₈、より好ましくはC₁₄～C₁₈のアルケン、
を含み、またはこれらを混合することにより製造される。

【0025】

好ましくは、上記1種以上の油溶性または油分散性の硫黄-含有酸化防止剤(B)は、ここにおいて定義されたような1種以上の硫化脂肪族(C₇-C₂₉)ヒドロカルビル脂肪酸エステル、1種以上の二核または三核モリブデンジチオカルバメートおよびこれらの組合せ、特に1種以上の硫化脂肪族(C₇-C₂₉)ヒドロカルビル脂肪酸エステルから選択される。

好ましくは、上記1種以上の油溶性または油分散性のC₁₀-C₂₀アルケンは、1種以上の線状で非環式のC₁₀-C₂₀、より好ましくは1種以上の線状で非環式のC₁₂-C₂₀、より一層好ましくは1種以上の線状で非環式のC₁₂-C₁₈、より一層好ましくは1種以上の線状で非環式のC₁₄～C₁₈アルケン、特にアルク-1-エン(1または複数)である。非常に好ましい1種以上の油溶性または油分散性のC₁₀-C₂₀アルケンはデセ-1-エン、ドデセ-1-エン、テトラデセ-1-エン、ヘキサデセ-1-エン、オクタデセ-1-エン、およびこれらの組合せ、特にドデセ-1-エン、テトラデセ-1-エン、ヘキサデセ-1-エン、オクタデセ-1-エン、およびこれらの組合せ、より一層格別にはテトラデセ-1-エンを含む。

【0026】

本明細書において、以下の用語および表現は、もし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言う。

「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。表現「からなる(consists of)」または「から本質的になる(consists essentially of)」またはその同語源の表現は、「含む(comprises)」またはあらゆるその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」は、物質が適用される上記組成物の特性に著しい影響を及ぼさない、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、該表現が言及している、その述べられた特徴、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する。

【0027】

「ヒドロカルビル(hydrocarbyl)」とは、ある化合物の一価の化学基(即ち、一価のラジカル)を意味し、該化合物は水素および炭素原子を含み、また該基は、一炭素原子を介して直接該化合物の残部に結合している。該基は、炭素および水素以外の1個以上の原子を含むことができるが、これらの原子が、該基の本質的なヒドロカルビル特性に影響を及ぼさないことを条件とする。当業者は、適当な基(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。好ましくは、該ヒドロカルビル基は、特に指定されない限り、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、特段の指定がない限り、水素および炭素原子からなっている。好ましくは、該ヒドロカルビル基はC₁-C₃₀ヒドロカルビル基、より好ましくは脂肪族ヒドロカルビル基、例えばC₁-C₃₀脂肪族ヒドロカルビル基である。該用語「ヒドロカルビル」は、ここにおいて定義されるような、「アルキル(alkyl)」、「アルケニル(alkenyl)」および「アリール(aryl)」を含む。

【0028】

「炭化水素(hydrocarbon)」とは、水素および炭素原子を含み、またその点を除けば上記用語「ヒドロカルビル」として定義される、化合物を意味する。

「アルキル(alkyl)」は、C₁-C₃₀アルキル基、好ましくはC₁-C₆アルキル基を意味し、これは単一の炭素原子を介して直接該当する化合物の残部に結合している。特段の指定がない限り、アルキル基は、十分な数の炭素原子が存在する場合には、線状(即ち、非分岐)または分岐であり得、環式、非環式または部分環式/非環式であり得る。好ましくは、該ア

10

20

30

40

50

ルキル基は線状のまたは分岐した非環式アルキル基を含む。アルキル基の代表的な例は、メチル、エチル、n-プロピル、iso-プロピル、n-ブチル、sec-ブチル、iso-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、iso-ペンチル、neo-ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ジメチルヘキシル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペントデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、イコシル(icosyl)およびトリアコンチルを含むが、これらに限定されない。

【0029】

「アルケニル(alkenyl)」とは、少なくとも一つの炭素-炭素二重結合を含み、かつ单一の炭素原子を介してその化合物の残部に結合しており、その他の点では「アルキル」として定義される、C₂-C₃₀、好ましくはC₂-C₁₂の基を意味する。10

「アルキレン(alkylene)」とは、「アルカンジイル(alkanediyl)」と同義語であり、また2個の異なる炭素原子から水素原子を取除くことによってアルカンから誘導される、C₂-C₂₀、好ましくはC₂-C₁₀、より好ましくはC₂-C₆の二価の飽和非環式脂肪族炭化水素ラジカルを意味し、これは線状または分岐していてもよい。アルキレンの代表的な例は、エチレン(エタンジイル)、プロピレン(プロパンジイル)、ブチレン(ブタンジイル)、イソブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、デシレン、1-メチルエチレン、1-エチルエチレン、1-エチル-2-メチルエチレン、1,1-ジメチルエチレンおよび1-エチルプロピレンを含む。

「ポリ(アルキレン)(poly(alkylene))」は、「ポリ(アルケン)(poly(alkene))」と同義語であり、また適当なアルケンジイル反復基を含むポリマーを意味する。このようなポリマーは、その適当なアルケンの重合により形成し得る(例えば、ポリイソブチレンは、イソブテンを重合することにより形成し得る)。20

「アリール(aryl)」は、隨意に1種以上のアルキル基、ハロ、ヒドロキシリル、アルコキシおよびアミノ基により置換されている、C₆-C₁₈、好ましくはC₆-C₁₀芳香族基を意味し、これは単一の炭素原子を介して直接その化合物の残部に結合している。好ましいアリール基は、フェニルおよびナフチル基およびこれらの置換誘導体、特にフェニルおよびそのアルキル置換誘導体を含む。

【0030】

(C)が表している「アルケン(alkene)」は、少なくとも一つの炭素-炭素二重結合を含む炭化水素化合物を意味し、またこれは、十分な数の炭素原子が存在する場合には、線状または分岐、環式、非環式または部分環式/非環式であり得る。好ましいアルケン(類)は非環式アルケン(類)、より好ましくは線状の非環式アルケン(類)を含む。この用語アルケンは、全ての幾何および構造異性体を含む。非常に好ましいアルケン化合物は、その少なくとも一つの炭素-炭素二重結合が、その唯一の官能基に相当している化合物を含む。(C)が表している、10個以上の炭素原子を含むアルケンの代表的な例は、デセン、ウンデセン、ドデセン、トリデセン、テトラデセン、ペントデセン、ヘキサデセン、ヘプタデセン、オクタデセン、ノナデセン、アイコセン(icosene)、ヘンエイコセン、およびドコセンを含むが、これらに限定されない。30

【0031】

「モノカルボン酸(monocarboxylic acid)」は、単一のカルボン酸官能基を含む、ヒドロカルビルモノカルボン酸を意味する。40

「脂肪族ヒドロカルビル脂肪酸」は、脂肪族C₇-C₂₉、好ましくはC₉-C₂₇、最も好ましくはC₁₁-C₂₃ヒドロカルビル鎖を持つモノカルボン酸を意味する。このような化合物は、本明細書においては脂肪族(C₇-C₂₉)、より好ましくは(C₉-C₂₇)、最も好ましくは(C₁₁-C₂₃)ヒドロカルビルモノカルボン酸(類)またはヒドロカルビル脂肪酸(類)と呼ぶことができる(そこにおいて、C_x-C_yは該脂肪酸の脂肪族ヒドロカルビル鎖における炭素原子の総数を示し、該脂肪酸それ自体は、そのカルボキシリル炭素原子の存在が故に、全体でC_{x+1}-C_{y+1}個の炭素原子を含む)。好ましくは、該脂肪族ヒドロカルビル脂肪酸は、そのカルボキシリル炭素原子を含めて、偶数個の炭素原子を含む。該脂肪酸に係る脂肪族ヒドロカルビル鎖は、飽和または不飽和(即ち、少なくとも一つの炭素-炭素二重結合を含む)であって良く、50

該脂肪族ヒドロカルビル鎖は不飽和であり、かつ少なくとも一つの炭素-炭素二重結合を含むことが好ましく、このような脂肪酸は、天然源から得る(例えば、動物または植物油から誘導される)ことができ、および/または対応する飽和脂肪酸の還元により得ることができる。該対応する脂肪族ヒドロカルビル脂肪酸エステル(類)の脂肪族ヒドロカルビル鎖(1または複数)のある割合が不飽和であって(即ち、少なくとも一つの炭素-炭素二重結合を含み)、その対応する硫化脂肪族ヒドロカルビル脂肪酸エステル(類)を形成するように、硫黄との反応を可能としていることが理解されるであろう。

【0032】

「脂肪族ヒドロカルビル脂肪酸エステル」は、その対応する脂肪酸ヒドロカルビル脂肪酸のモノカルボン酸官能基を、エステル基に転化することにより得られるエステルを意味する。適切には、該脂肪族ヒドロカルビル脂肪酸のモノカルボン酸官能基は、ヒドロカルビルエステル、好ましくはC₁-C₃₀脂肪族ヒドロカルビルエステル、例えばアルキルエステル、好ましくはC₁-C₆アルキルエステル、特にメチルエステルに転化される。あるいは、または付隨的に該脂肪族ヒドロカルビル脂肪酸のモノカルボン酸官能基は、天然グリセロールエステルの形状であっても良い。従って、該用語「脂肪族ヒドロカルビル脂肪酸エステル」は、脂肪族ヒドロカルビル脂肪酸グリセロールエステル(類)および脂肪族ヒドロカルビル脂肪酸C₁-C₃₀脂肪族ヒドロカルビルエステル(類)(例えば、脂肪族ヒドロカルビル脂肪酸アルキルエステル(類)、より好ましくは脂肪族ヒドロカルビル脂肪酸C₁-C₆アルキルエステル(類)、特に脂肪族ヒドロカルビル脂肪酸メチルエステル(類))を包含する。適切には、該用語「脂肪族ヒドロカルビル脂肪酸エステル」は、脂肪族(C₇-C₂₉)ヒドロカルビル、より好ましくは脂肪族(C₉-C₂₇)ヒドロカルビル、最も好ましくは脂肪族(C₁₁-C₂₃)ヒドロカルビル脂肪酸グリセロールエステル(類)および脂肪族(C₇-C₂₉)ヒドロカルビル、より好ましくは脂肪族(C₉-C₂₇)ヒドロカルビル、最も好ましくは脂肪族(C₁₁-C₂₃)ヒドロカルビル脂肪酸C₁-C₃₀脂肪族ヒドロカルビルエステル(類)を含む。適切には、該脂肪族ヒドロカルビル脂肪酸エステル(類)の硫化を可能とするために、該脂肪酸エステル(類)の脂肪族ヒドロカルビル鎖(1または複数)の内のある割合が不飽和であり、かつ少なくとも一つの炭素-炭素二重結合を含む。

「硫化脂肪族ヒドロカルビル脂肪酸エステル」は、ここにおいて定義されたような脂肪族ヒドロカルビル脂肪酸エステルを硫化することにより得られる化合物を意味する。適切には、該硫化脂肪族ヒドロカルビル脂肪酸エステル(類)は無灰である。

「ハロ(halo)」または「ハロゲン(halogen)」はフルオロ、クロロ、ブロモおよびヨードを含む。

【0033】

本明細書において使用される「油溶性(oil-soluble)」または「油分散性(oil-dispersible)」または同語源の用語は、該化合物または添加剤が、全ての割合で上記油に対して可溶性、溶解性、混和性であり、あるいはそこに懸濁し得ることを、必ずしも意味しない。しかし、これら用語は、該化合物等が、例えば油が使用されている環境内でそれらの意図する効果を発揮するのに十分な程度まで、該油に対して溶解性または安定的に分散性であることを確かに意味している。その上に、その他の添加剤の追加の組込みが、必要に応じて、特定の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。

添加剤との関連における「無灰」とは、該添加剤が金属を含まないことを意味する。

添加剤との関連における「灰分-含有」とは、該添加剤が金属を含むことを意味する。

ニトリルシール相溶性は、VDA 675 301に従って、メルセデスベンツシールズテスト(Mercedes Benz Seals Test)を利用して測定される。

銅および鉛腐蝕性能は、ASTM D6594-06に従って、高温腐蝕ベンチテスト(High Temperature Corrosion Bench Test)(HTCBT)を利用して測定される。

酸化防止性能は、ここにおいて記載されるような、改良されたシーケンスIIIGエンジンテスト(Sequence IIIG Engine Test)(ASTM D7320-07)を利用して測定される。

「大量(major amount)」とは、ある組成物の述べられた成分に関するおよび該組成物の全質量に関して表され、該成分の有効成分として計算されて、該組成物の内の50質量%を

10

20

30

40

50

超えることを意味する。

「少量(minor amount)」とは、ある組成物の述べられた添加剤に関しておよび該組成物の全質量に関して表され、該添加剤の有効成分として計算されて、該組成物の内の50質量%未満を意味する。

【0034】

ある添加剤に関する「有効な少量(effective minor amount)」とは、このようなある添加剤の本発明の組成物における少量を意味し、その結果所望の技術的な効果を与えるのに効果的な該添加剤は、その所望の技術的な効果を与える。

「ppm」は、上記潤滑油組成物の全質量を基準とする、質量百万分率を意味する。

上記潤滑油組成物または添加剤成分に係る「金属含有率」、例えば該潤滑油組成物のモリブデン含有率またはその全金属含有率(即ち、個々の金属含有率全ての総和)は、ASTM D 5185によって測定される。

【0035】

M_nは数平均分子量であり、またポリマー本体(entities)については、ゲル浸透クロマトグラフィーによって測定し得る。

M_wは重量平均分子量であり、またポリマー本体についてはゲル浸透クロマトグラフィーによって測定し得る。

本発明の添加剤成分に関する、または潤滑油組成物に係る「TBN」は、ASTM D2896によって測定されるような、全塩基価(mg KOH/g)を意味する。

「KV₄₀」は、ASTM D445によって測定されるような、40 における動粘度を意味する。

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

。

「リン含有率」は、ASTM D5185によって測定される。

「硫黄含有率」は、ASTM D2622によって測定される。および

「硫酸灰分含有率」は、ASTM D874によって測定される。

【0036】

報告された全ての百分率は、特に述べられていない限り、有効成分ベースの、即ちキャリヤーまたは希釈油を考慮に入れていない質量%である。

同様に、必須並びに随意および慣習的な、使用された様々な成分は、配合、保存または使用の条件下で反応する可能性があること、および本発明が、同様にあらゆるこのような反応の結果として得ることのできるまたは得られるその生成物をも提供するものであることが理解されるであろう。

更に、ここにおいて記載された量、範囲および比の任意の上限および下限を、独立に組合せ得ることも理解される。従って、本発明の特定の技術的特徴との関連でここにおいて記載された量、範囲および比の任意の上限および下限を、本発明に係る1種以上の他の特定の技術的特徴に関連してここにおいて記載された量、範囲および比の任意の上限および下限と、独立に組合せることが可能である。更に、本発明に係る任意の特定の技術的な特徴、およびその全ての好ましい変形を、任意のその他の特定の技術的な特徴(1または複数)、および全てのその好ましい変形と、独立に組合せることができる。

同様に、本発明の各局面に係る好ましい特徴は、本発明のあらゆる他の局面に係る好ましい特徴と見做されることが理解されるであろう。

【発明を実施するための形態】

【0037】

適切である場合の、本発明に係る各局面および全ての局面に関連する本発明の上記特徴を、以下のように更に詳細に説明する。

潤滑粘度を持つ油(A)

上記潤滑粘度を持つ油(しばしば「ベースストック」または「ベースオイル」と呼ばれている)は、潤滑油の主な液状成分であり、その中に添加剤およびことによれば他のオイルが、例えば最終的な潤滑油(または潤滑組成物)を製造するためにブレンドされる。ベースオイルは、これから濃縮物を製造し、並びに潤滑油組成物を製造するために有用であり

10

20

30

40

50

、また天然(植物、動物または鉱物)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。

上記ベースストック群は、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月において定義されている。典型的に、該ベースストックは、100において、好ましくは3-12mm²/s(cSt)、より好ましくは4-10mm²/s、最も好ましくは4.5-8mm²/sという粘度を持つであろう。

【0038】

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月において見出されるものと同一である。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、また以下の表E-1に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、また以下の表E-1に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、また以下の表E-1に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。

【0039】

【表1】

表E-1：ベースストックに関する分析法	
性質	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

【0040】

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油を、以下のように詳述する：

天然油は、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油も、有用なベースオイルである。

合成潤滑油は炭化水素油、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、ビフェニル、ターフェニル、アルキル化ポリフ

10

20

30

40

50

エノール)；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。

【0041】

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、様々なアルコール(例えば、ブチルアルコール、ヘキシリアルコール、ドデシルアルコール、2-エチルヘキシリアルコール、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-ヘキシリルマレート、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-エチルヘキシリルジエステル、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。

【0042】

同様に、合成油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。

未精製、精製および再精製された油を、本発明の上記組成物において使用することができる。未精製油は、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油である。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オイル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、未精製油であろう。精製油は、これらが、1以上の特性を改善する目的で、1種以上の精製段階において更に処理されている点以外は、該未精製油と同様である。多くのかかる精製技術、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、当業者にとっては公知である。再精製油は、既に運転において使用された精製油に適用された、精製油を得るために用いられたものと類似の方法によって得られる。このような再精製油は、また再生油または再処理油としても知られており、またしばしば使用済み添加剤および油分解生成物に係る承認を得るための技術により付随的に処理される。

【0043】

ベースオイルに係る他の例は、ガストゥーリキッド(gas to liquid)(「GTL」)ベースオイルであり、即ちこのベースオイルは、フィッシャー-トロプシュ(Fischer-Tropsch)触媒を用いて、 H_2 とCOとを含む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油であり得る。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、更なる加工を必要とする。例えば、これらは、当技術において公知の方法によって、水素化異性化；水素化分解および水素化異性化；脱蠅；または水素化異性化および脱蠅処理されていてもよい。

【0044】

上記ベースオイルの組成は、上記潤滑油組成物の特定の用途に依存するであろうし、またそのオイルの配合者は、妥当なコストにて所望の性能特性を達成するために、該ベースオイルを選択するであろうが、本発明に従う潤滑油組成物のベースオイルは、典型的に85質量%以下のグループIVベースオイルを含み、該ベースオイルは、70質量%以下のグループIVベースオイルまたは更には50質量%以下のグループIVベースオイルを含むことができる。本発明に従う潤滑油組成物のベースオイルは、0質量%のグループIVベースオイルを含むことができる。あるいは、本発明に従う潤滑油組成物のベースオイルは、少なくとも5質量%、少なくとも10質量%または少なくとも20質量%のグループIVベースオイルを含むことができる。本発明に従う潤滑油組成物のベースオイルは、0~85質量%、または5~

10

20

30

40

50

85質量%、あるいはまた10~85質量%のグループIVベースオイルを含むことができる。

好ましくは、ノック(NOACK)テスト(ASTM D5800)により測定されたような、上記潤滑粘度を持つ油またはオイルブレンドの揮発度は、20%以下、好ましくは16%以下、好ましくは12%以下、より好ましくは10%以下である。

好ましくは、上記潤滑粘度を持つ油の粘度指数(VI)は、少なくとも90、より好ましくは少なくとも95、より一層好ましくは少なくとも110、より一層好ましくは120まで、より一層好ましくは少なくとも120、より一層好ましくは少なくとも125、最も好ましくは約130~140である。

好ましくは、上記潤滑粘度を持つ油は、0.03%未満の硫黄を含んでいる。

好ましくは、上記潤滑粘度を持つ油(添加剤濃縮物の使用により導入されるあらゆる希釈用油を除く)は、グループIIベースストック、グループIIIベースストック、またはこれらの組合せを含む。最も好ましくは、該潤滑粘度を持つ油(添加剤濃縮物の使用により導入されるあらゆる希釈用油を除く)は、本質的にグループIIIベースストックからなっている。

【0045】

上記潤滑粘度を持つ油は、ここにおいて定義された少量の添加剤成分(B)および(C)、および必要ならば潤滑油組成物を構成する1種以上の補助添加剤、例えば以降において説明されるものとの組合せで、大量で与えられる。この調製は、該添加剤を該油に直接添加することにより、または該添加剤をその濃縮物の形状で添加して、該添加剤を分散または溶解させることにより達成し得る。添加剤は、他の添加剤の添加に先立って、該添加と同時に、あるいはその添加の後に、当技術において当業者には公知の任意の方法により、該油に添加することができる。

好ましくは、上記潤滑粘度を持つ油は、上記潤滑油組成物の全質量を基準として55質量%を超える、より好ましくは60質量%を超える、より一層好ましくは65質量%を超える量にて存在する。好ましくは、該潤滑粘度を持つ油は、該潤滑油組成物の全質量を基準として98質量%未満、より好ましくは95質量%未満、より一層好ましくは90質量%未満の量で存在する。

【0046】

上記潤滑油組成物を製造するために濃縮物を使用する場合、該濃縮物を、例えば該濃縮物の単位質量部当たり、3~100質量部、例えば5~40質量部の潤滑粘度を持つ油で希釈することができる。

好ましくは、上記潤滑油組成物は、粘度法ディスクリプタSAE 20WX、SAE 15WX、SAE 10WX、SAE 5WXまたはSAE 0WXによって特定されるマルチグレードオイルであり、そこにおいてXは20、30、40および50の内の任意の一つを表し；これら様々な粘度法グレードの特徴は、SAE J300分類において見出すことができる。本発明の各局面に係る一態様において、その他の態様とは独立に、該潤滑油組成物はSAE 10WX、SAE 5WXまたはSAE 0WXの形状、好ましくはSAE 5WXまたはSAE 0WXの形状にあり、そこでXは20、30、40および50の内の任意の一つを表す。好ましくは、Xは20または30である。

【0047】

硫黄-含有酸化防止剤(B)

上記油溶性または油分散性の硫黄-含有酸化防止性添加剤は、1種以上の、無灰硫黄-含有酸化防止剤(類)、灰分-含有硫黄-含有酸化防止剤(類)、またはこれらの組合せであり得る。

好ましい無灰硫黄-含有酸化防止剤(類)は、硫化オレフィン(類)、硫黄-含有フェノール(類)、硫化脂肪族(C_7-C_{29})ヒドロカルビル脂肪酸エステル(類)、およびこれらの組合せを含む。より好ましい1種以上の無灰硫黄-含有酸化防止剤は、硫化オレフィン(類)、硫化脂肪族(C_7-C_{29})ヒドロカルビル脂肪酸エステル(類)、およびこれらの組合せである。より一層好ましい1種以上の無灰硫黄含有酸化防止剤は、1種以上の硫化脂肪族(C_7-C_{29})ヒドロカルビル脂肪酸エステルである。

好ましい灰分-含有硫黄-含有酸化防止剤(類)は、硫黄-含有モリブデン化合物、特に硫

10

20

30

40

50

黄-含有有機モリブデン化合物を含む。

非常に好ましい1種以上の硫黄-含有酸化防止剤は、1種以上の、硫化脂肪族(C_7-C_{29})ヒドロカルビル脂肪酸エステル(類)、硫黄-含有有機モリブデン化合物(類)、およびこれらの組合せである。最も好ましい硫黄-含有酸化防止剤(類)は、1種以上の硫化脂肪族(C_7-C_{29})ヒドロカルビル脂肪酸エステルである。

【0048】

硫化オレフィン(類)

上記1種以上の硫化オレフィンは、例えばUS 2006/0205614 Aに開示されているように、それに対応する1種以上のオレフィン-含有化合物を硫化することによって得ることができる。該硫化反応において使用し得る適切な硫黄源は元素硫黄、一塩化硫黄、二塩化硫黄、硫化ナトリウム、ナトリウムポリスルフィド(sodium polysulfide)およびこれらの組合せを含む。10

適切な硫化オレフィン類は、市場で手に入れることができ、特に窒素を含まないものである。硫化処理し得るオレフィン化合物は様々であり、また少なくとも一つの炭素-炭素非芳香族性二重結合を含む。硫化処理可能な適切なオレフィン化合物(類)は、式： $R^1R^2C=CR^3R^4$ を持つ化合物(類)を含み、そこで R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は各々独立に水素、 C_1-C_{25} アルキル、 CO_2R^5 、 CO_2M 、 $C(R^6)_3$ 、 YR^7 、 X を表し、そこで R^5 、 R^6 および R^7 は各々独立に水素、 C_1-C_{12} アルキル、 C_1-C_{12} アルケニルを表し、 M は金属カチオン(例えば、ナトリウム、カリウムまたはカルシウム)であり、 X はハロゲンでありおよび Y は酸素または硫黄である。硫化処理可能な好ましいオレフィン化合物(類)は、 C_4-C_{25} アルケン(類)およびそのカルボキシレート誘導体、例えばブチルシクロヘキセ-1-エンカルボキシレートおよびドデセンを含む。20

適切な硫化オレフィンは、アルケマ(Arkema)から得ることができる(TPS20、TPS32およびTPS44)。

【0049】

硫化フェノール(類)

好ましい1種以上の硫黄-含有フェノールは、1種以上のヒンダードフェノールを硫化することにより誘導される。適切なヒンダードフェノールは、2-アルキル置換フェノール(類)、2,6-ジアルキル置換フェノール(類)、およびこれらの組合せを含み、そこにおいて該アルキル置換基の少なくとも一つは、少なくとも3個、好ましくは少なくとも4個の炭素原子を含む。このようなヒンダードフェノール(類)は、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2-tert-ブチル-6-メチルフェノール、2-tert-ブチル-5-メチルフェノール、およびこれらの混合物を含む。最も好ましい1種以上の硫化フェノールは、1種以上の2,6-ジ-アルキルフェノール、特に2,6-ジ-tert-ブチルフェノール(類)を硫化することにより誘導される。従って、該1種以上の硫化フェノールは、4,4'-チオビス(2,6-ジ-t-ブチルフェノール)、4,4'-ジチオビス(2,6-ジ-t-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(2-t-ブチル-6-メチルフェノール)、4,4'-ジチオビス(2-t-ブチル-6-メチルフェノール)、4,4'-チオビス(2-t-ブチル-5-メチルフェノール)およびこれらの混合物、特に4,4'-チオビス(2,6-ジ-t-ブチルフェノール)および4,4'-ジチオビス(2,6-ジ-t-ブチルフェノール)およびこれらの混合物を含む。該硫化フェノール(類)は、例えば米国特許第3,250,712号および同第4,946,610号に記載されているような、当業者には周知の技術によって製造し得る。30

【0050】

硫化脂肪酸エステル(類)

上記1種以上の硫化脂肪酸エステルは、1種以上の硫化脂肪族(C_7-C_{29})ヒドロカルビル脂肪酸エステルであり、これらは、典型的にその対応する1種以上の脂肪族(C_7-C_{29})ヒドロカルビル脂肪酸エステルを硫化処理することにより誘導し得る。適切には、該脂肪族(C_7-C_{29})ヒドロカルビル脂肪酸エステル(類)の硫化を可能とするためには、所定の割合の該脂肪酸エステル(類)の脂肪族(C_7-C_{29})ヒドロカルビル鎖(1または複数)が不飽和であり、また少なくとも一つの炭素-炭素二重結合を含む。

上記脂肪酸エステル(類)は、任意の適切な脂肪酸(類)から誘導することができる。典型40

10

20

30

40

50

的に、該脂肪酸(類)は、天然源から得ることができ、例えば脂肪酸(類)は、動物または植物油から得られる脂肪酸トリグリセライドの加水分解によって得ることができる。次に、該脂肪酸(類)をエステル化して、対応する脂肪酸エステル(類)を形成することができ、これはその後に硫黄との反応により硫化される。あるいは、または付隨的に、脂肪酸トリグリセライド(類)を直接硫化処理して、その対応する硫化脂肪酸トリグリセライド(類)を形成することができ、あるいは脂肪酸トリグリセライド(類)をエステル交換反応させて、異なる脂肪酸エステル(類)を形成することができ、これはその後に硫黄との反応により硫化される。従って、該1種以上の硫化脂肪酸エステルは、典型的に動物または植物油、特に植物油から得ることのできる脂肪酸(類)から誘導される。

【0051】

10

上記1種以上の脂肪族(C_7-C_{29})ヒドロカルビル脂肪酸エステルを、その天然のエステル化された形状(即ち、そのグリセロールエステル)で誘導および/または得ることができる、適切な脂肪族ヒドロカルビル脂肪酸(類)は、1種以上の脂肪族(C_7-C_{29})、好ましくは(C_9-C_{27})、より好ましくは($C_{11}-C_{23}$)ヒドロカルビル脂肪酸(即ち、脂肪族(C_7-C_{29})ヒドロカルビルモノカルボン酸(類))を含み、そこにおいて C_x-C_y は、該脂肪酸の脂肪族ヒドロカルビル鎖中の全炭素原子数を示し、該カルボキシル炭素原子の存在のために該脂肪酸自体は、全体で $C_{x+1}-C_{y+1}$ 個の炭素原子を含む。好ましくは、該1種以上の脂肪族ヒドロカルビル脂肪酸中の炭素原子の総数は、該カルボキシル炭素原子を含めて、偶数である。適切には、該1種以上の脂肪族(C_7-C_{29})ヒドロカルビル脂肪酸の該脂肪族ヒドロカルビル鎖は、飽和または不飽和(即ち、少なくとも一つの炭素-炭素二重結合を含み)であり得、好ましくは該1種以上の脂肪族(C_7-C_{29})ヒドロカルビル脂肪酸の脂肪族ヒドロカルビル鎖は不飽和であり、また少なくとも一つの炭素-炭素二重結合を含む。好ましい1種以上の脂肪族(C_7-C_{29})ヒドロカルビル脂肪酸は、1種以上のミリストレイン酸、パルミトレイン酸、サピエン酸、ヘキサデカトリエン酸、オレイン酸、ステアリドン酸、エライジン酸、バクセン酸、リノール酸、リノエライジン酸、リノレン酸、アラキドン酸、エイコサペンタエン酸、エイコセン酸、エルカ酸、ドコサヘキサエン酸、ドコサヘキサエン酸、テトラコサペンタエン酸、およびテトラコサテトラエン酸を含む。より好ましい1種以上の脂肪族(C_7-C_{29})ヒドロカルビル脂肪酸は1種以上のオレイン酸、リノール酸およびリノレン酸を含む。オレイン酸が、特に好ましい。

20

【0052】

30

関連する文章内で定義した、上記1種以上の脂肪族(C_7-C_{29})ヒドロカルビル脂肪酸、またはその反応性誘導体(類)を、ここにおいて定義した1種以上のアルカノールとの反応によってエステル化処理して、その対応する1種以上の脂肪族(C_7-C_{29})ヒドロカルビル脂肪酸エステルを形成することができる。適切な1種以上のアルカノールは、一価の(C_1-C_{20})アルカノール(類)、多価(C_2-C_{20})アルカノール(類)(例えば、グリセロール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ペニタエリスリトール、ジペニタエリスリトール、トリペニタエリスリトールおよびソルビトール；グリセロールが特に好ましい)、およびこれらの組合せを含む。好ましくは、該1種以上のアルカノールは、一価の(C_1-C_{20})アルカノール(類)、好ましくは一価の(C_1-C_6)アルカノール(類)、より一層好ましくはメタノールである。

40

従って、適切な脂肪酸エステル(類)は1種以上の脂肪族(C_7-C_{29})、好ましくは(C_9-C_{27})、より好ましくは($C_{11}-C_{23}$)ヒドロカルビル脂肪酸エステルを含み、これらは、ここにおいて定義したようなその対応する1種以上の脂肪族(C_7-C_{29})ヒドロカルビル脂肪酸から、ここにおいて定義した1種以上のアルカノールとの反応により誘導でき、あるいは天然のエステル化された形状で、即ち1種以上の脂肪族(C_7-C_{29})ヒドロカルビル脂肪酸のグリセロールエステルの状態で得ることができる。

好ましい脂肪酸エステル(類)は、1種以上の脂肪族(C_7-C_{29})、好ましくは(C_9-C_{27})、より好ましくは($C_{11}-C_{23}$)ヒドロカルビル脂肪酸の C_1-C_{30} アルキルエステルを含み、より好ましくは、脂肪酸エステル(類)は、1種以上の脂肪族(C_7-C_{29})、好ましくは(C_9-C_{27})、より好ましくは($C_{11}-C_{23}$)ヒドロカルビル脂肪酸の C_1-C_6 アルキルエステルを含み、より一層

50

好ましくは、脂肪酸エステル(類)は、1種以上の脂肪族(C₇-C₂₉)、好ましくは(C₉-C₂₇)、より好ましくは(C₁₁-C₂₃)ヒドロカルビル脂肪酸のメチルエステルを含む。

【0053】

更に、またはその代りに、上記脂肪酸エステルは、脂肪酸グリセロールエステルの形状であり得る。適切には、脂肪酸グリセロールエステル(類)は、1種以上の脂肪族(C₇-C₂₉)、好ましくは(C₉-C₂₇)、より好ましくは(C₁₁-C₂₃)ヒドロカルビル脂肪酸のC₁-C₃₀アルキルエステル、より好ましくは脂肪酸のグリセロールエステル(類)を含む。

従って、上記した1種以上の脂肪族ヒドロカルビル脂肪酸エステルに係る所定割合の脂肪族ヒドロカルビル鎖(1または複数)は、その硫化を可能とし、およびその対応する硫化脂肪酸エステル(類)の形成を可能とするために、少なくとも一つの炭素-炭素二重結合を含んでいる。適切には、該1種以上の脂肪族ヒドロカルビル脂肪酸エステルの約40質量%以上、好ましくは約50質量%以上、およびより好ましくは約55質量%以上が、少なくとも一つの炭素-炭素二重結合を持つ脂肪族ヒドロカルビル鎖を含む。適切には、該1種以上の脂肪族ヒドロカルビル脂肪酸エステルの約95質量%以下、好ましくは約90質量%以下、より好ましくは約85質量%以下が、少なくとも一つの炭素-炭素二重結合を持つ脂肪族ヒドロカルビル鎖を含んでいる。あるいはまた、該1種以上の脂肪族ヒドロカルビル脂肪酸エステルの本質的に全てが、少なくとも一つの炭素-炭素二重結合を持つ脂肪族ヒドロカルビル鎖(1または複数)を含む(即ち、該脂肪酸エステル(類)の全てが、不飽和脂肪酸(類)から誘導される)。

適切には、上記脂肪酸エステル(類)は、天然源、例えば植物および/または動物油から直接得ることができる。このような脂肪酸(類)は、既に脂肪酸グリセロールエステルの形状にあってもよい。該脂肪酸グリセロールエステルを直接硫化処理して、その対応する硫化脂肪酸グリセロールエステルを形成することができる。更に、またはその代りに、このような脂肪酸グリセロールエステル(類)を、ここにおいて定義したように、エステル交換反応を受けさせて、脂肪酸ヒドロカルビルエステル(類)(例えば、脂肪酸メチルエステル(類))を形成し、その後硫化して、その対応する硫化脂肪酸エステルを形成することができる。

【0054】

上記硫化脂肪酸エステル(類)は、任意の適當な脂肪酸エステル(類)から誘導し得るが、好ましくは1種以上のパーム油、コーン油、グレープシードオイル、ココナッツオイル、綿実油、小麦胚芽油、大豆油、サフラワーオイル、オリーブオイル、ピーナッツオイル、菜種油およびヒマワリ油(これらに限定されない)等の植物油(例えば、グリセロールエステル(類)またはエステル交換反応生成物(1または複数))、またはタロー油またはラード油等の動物油(例えば、グリセロールエステル(類)またはエステル交換反応生成物(1または複数))から誘導される。好ましくは、該硫化脂肪酸エステル(類)は1種以上のパーム油、菜種油、大豆油、タロー油、ラード油、またはこれらのエステル交換反応生成物から誘導される。より好ましくは、該硫化脂肪酸エステル(類)は、植物油、特に1種以上のパーム油、大豆油、菜種油、またはこれらのエステル交換反応生成物から誘導される。該硫化脂肪酸エステル(類)は、適切には實質上硫化脂肪酸エステル(類)のみを含み、かつその他の硫化カルボン酸エステル(類)を全く含まない。

従って、上記1種以上の硫化脂肪酸エステルは、1種以上の硫化脂肪族(C₇-C₂₉)、好ましくは(C₉-C₂₇)、より好ましくは(C₁₁-C₂₃)ヒドロカルビル脂肪酸のC₁-C₃₀アルキルエステル、特にC₁-C₆アルキルエステル(類)、例えばメチルエステル(類)、および/または1種以上の硫化脂肪族(C₇-C₂₉)、好ましくは(C₉-C₂₇)、より好ましくは(C₁₁-C₂₃)ヒドロカルビル脂肪酸のC₁-C₃₀グリセロールエステルを含む。硫化脂肪族(C₇-C₂₉)、好ましくは(C₉-C₂₇)、より好ましくは(C₁₁-C₂₃)ヒドロカルビル脂肪酸のC₁-C₃₀アルキルエステル(類)、特にC₁-C₆アルキルエステル(類)、例えばメチルエステル(類)がとりわけ好ましい。

【0055】

上記硫化脂肪酸エステル(類)を製造するのに適した方法は周知である。例として、適切な一方法は、潤滑油添加剤：化学および応用(Lubricant Additives: Chemistry and Appl

10

20

30

40

50

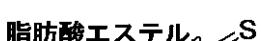
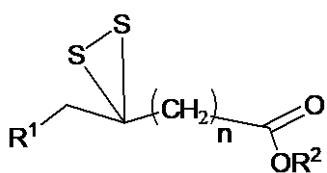
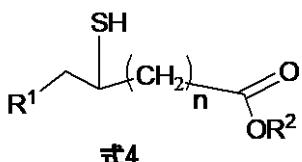
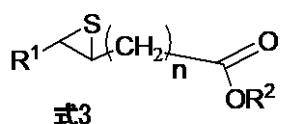
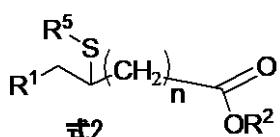
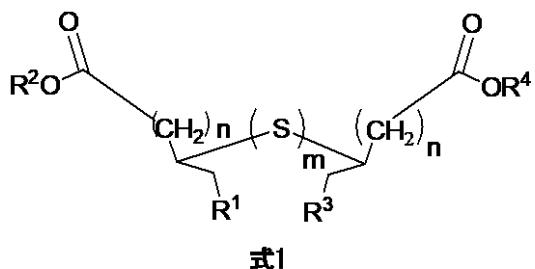
ications), Leslie R Rudnick編, 第9章(硫黄キャリヤーズ(Sulphur Carriers), T. Ross rucker & A Fessenbecker), CPCプレス(CPC Press), 2003において記載されている。この方法は、一般に出発物質の不飽和脂肪酸エステル(類)と元素硫黄とを混合し、および低いまたは中程度の圧力(約0.1-0.2MPa(1-2bar))にて、およそ該硫黄の融点まで加熱する工程を含む。該反応は、触媒の存在下または不在下で行うことができる。この得られる硫化脂肪酸エステル(類)は、該エステルを、高温度にて窒素および/または窒素および酸素ガスの混合物の散布に掛けることによって後処理することができる。

上記硫化脂肪酸エステル(類)は、好ましくは天然油から誘導されるので、これは、典型的に、幾分かの未反応の(または硫化されていない)脂肪酸エステル(類)を含む、異なる分子構造を持つ混合物を含んでいる。該硫化脂肪酸エステルは、典型的に硫黄橋架け基を持つ分子を含んでいる。適切には、該硫化脂肪酸エステル(類)は、専ら1~8個の硫黄原子を含む硫黄橋架け基により一緒に結合された脂肪酸エステル分子を含んでいる。その代りにあるいは付隨的に、該硫化脂肪酸エステル(類)は、チオエーテル基、チアシクロプロパン基、チオール、ジチイラン、チオフェン基またはチオカルボニル基から選択される、1種以上の硫黄基を持つ分子を含むことができる。

本発明において使用するのに好ましい硫化脂肪酸エステル(類)は、以下に示す式1に従う構造を持つ硫化工ステル分子(1または複数)を主として含むものと思われる。該硫化脂肪酸エステル(類)は、低い割合の、以下の式2~7の何れかによって定義される構造を持つ化合物を含むことができる。好ましくは、これら式2~7の構造を持つ化合物は、不純物的な量(in impurity quantities)でのみ存在する。

【0056】

【化1】



式7

【0057】

式1を持つ上記硫化脂肪酸エステルは、 $m=1 \sim 8$ を含むことができるが、好ましくは最高の割合での、該硫化脂肪酸エステル内の分子は、 $m=3 \sim 5$ である構造を含む。

適切には、上記式1～7において、R¹およびR³は各々独立にヒドロカルビル基、好ましくはアルキル基を表し、結果としてそのカルボニル基に対して介在するメチレン基および硫黄-結合炭素原子を含むその主鎖全体は、長さにおいて12～24個の炭素原子となり、R²およびR⁴は、各々独立にHまたはヒドロカルビル、好ましくはHまたはC₁-C₆アルキル、とりわけHまたはメチルを表し、R⁵はHまたはヒドロカルビルを表し、およびn=0～18、好ましくはn=0～12、より好ましくはn=0～10またはn=0～8である。有利には、該エステルの大多数は、n=7の分子を含んでいる。適切な硫化脂肪酸エステルは、市場から入手でき、また適切な化合物の例は、ドーバー・ケミカルの塩基(Dover Chemical's Base) 10SE、レインケミー(Rhein Chemie)からのアディチン(Additin) RC2310またはアディチン(Additin) RC2410およびアルケマ(Arkema)からのエステロール(Esterol)10Sを含む。

【0058】

上記1種以上の硫化脂肪酸エステル(類)によって上記潤滑油組成物に与えられる硫黄の量は、該潤滑油組成物に添加される該硫化脂肪酸エステル(類)の硫黄含有率および該硫化脂肪酸エステル(類)の量に依存するであろう。

適切には、上記1種以上の硫化脂肪酸エステルは、上記潤滑油組成物の全質量を基準と

10

20

30

40

50

して約0.01質量%以上、好ましくは約0.02質量%以上、より一層好ましくは0.03質量%以上、更に一層好ましくは0.04質量%以上の硫黄を、該潤滑油組成物に与える。適切には、該1種以上の硫化脂肪酸エステルは、該潤滑油組成物の全質量を基準として約0.30質量%以下、好ましくは0.25質量%以下、より好ましくは約0.20質量%以下の硫黄を、該潤滑油組成物に与える。適切には、該1種以上の硫化脂肪酸エステルは、該潤滑油組成物に、0.02質量%～0.30質量%の硫黄、好ましくは0.02質量%～0.20質量%の硫黄、より好ましくは0.02～0.10質量%の硫黄を与える。

【0059】

適切には、上記硫化脂肪酸エステル(類)の硫黄含有率は、該硫化脂肪酸エステル(類)の質量を基準として約5質量%以上、より好ましくは約7質量%以上、より一層好ましくは約9質量%以上、更に一層好ましくは約10質量%以上の硫黄である。適切には、該硫化脂肪酸エステル(類)の硫黄含有率は、該硫化脂肪酸エステル(類)の質量を基準として約40質量%以下、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、好ましくは20質量%以下の硫黄である。任意の適切な方法が、該硫化脂肪酸エステルの硫黄含有率を測定するために利用でき、例えば一つの適切な方法は、米国のレコ社(LECO Corporation)から入手し得るCHNS-932元素分析装置を使用する。

適切には、上記硫化脂肪酸エステル(類)は、リンを含まない。適切には、該硫化脂肪酸エステル(類)は、無灰である。

【0060】

モリブデン化合物

酸化防止特性を持つ、任意の適切な油溶性または油分散性の硫黄-含有モリブデン化合物(類)が、上記潤滑油組成物において使用でき、典型的にはこのような化合物は、同様に摩擦調整特性をも示す。好ましくは、該油溶性または油分散性のモリブデン化合物(類)は、油溶性または油分散性の硫黄-含有有機モリブデン化合物である。

このような硫黄-含有有機モリブデン化合物(類)の例は、モリブデンジチオカルバメート、モリブデンジチオホスフェート、モリブデンジチオホスフィネート、モリブデンキサンテート、モリブデンチオキサンテート、硫化モリブデン等、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、モリブデンジアルキルジチオホスフェート、モリブデンアルキルキサンテートおよびモリブデンアルキルチオキサンテートである。とりわけ好ましい硫黄-含有有機モリブデン化合物(類)は、モリブデンジチオカルバメート(類)、特にモリブデンジアルキルジチオカルバメートである。

上記硫黄-含有モリブデン化合物(類)は、単核、二核、三核または四核であり得る。二核および三核モリブデン化合物(類)が好ましく、特に好ましいものは三核モリブデン化合物(類)である。適切には、好ましい硫黄-含有有機モリブデン化合物(類)は、二核または三核有機モリブデン化合物、より好ましくは二核または三核モリブデンジチオカルバメート(類)(例えば、ジアルキルジチオカルバメート)、とりわけ三核モリブデンジチオカルバメート(類)、例えば三核モリブデンジアルキルジチオカルバメート(類)を含む。

【0061】

油溶性または油分散性の三核モリブデン化合物は、適切な液体(1または複数)/溶媒(1または複数)内で、モリブデン源、例えば $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ (そこで、nは0と2との間で変動し、また非化学量論的な値を含む)と、適切なリガンド源、例えばテトラアルキルチウラムジスルフィドとを反応させることにより製造することができる。その他の油-可溶性または分散性の三核モリブデン化合物は、適当な溶媒(1または複数)内での、 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ 等のモリブデン源、テトラアルキルチウラムジスルフィド、ジアルキルジチオカルバメートまたはジアルキルジチオホスフェート等のリガンド源、およびシアナイドイオン、スルフィットイオンまたは置換ホスфин等の硫黄抜取り剤の反応中に形成され得る。あるいは、三核モリブデン-硫黄ハライド塩、例えば $[\text{M}']_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{A}_6]$ (そこで、M'は対イオンであり、またAはCl、BrまたはI等のハロゲンである)を、適切な液体(1または複数)/溶媒(1または複数)中で、ジアルキルジチオカルバメートまたはジアルキルジチオホスフェート等のリガンド源と反応させて、油-可溶性または分散性の三核モリブデン化

10

20

30

40

50

合物を形成することができる。該適切な液体/溶媒は、例えば水系または有機系のものであり得る。

適切には、上記硫黄-含有モリブデン化合物(類)は、存在する場合には、上記潤滑油組成物の全質量を基準として少なくとも5ppm、例えば少なくとも20ppm、または少なくとも40ppm、好ましくは少なくとも60ppmのモリブデン(ASTM D5185)を、該潤滑油組成物に与える量で存在する。存在する場合、該硫黄-含有モリブデン化合物(類)は、該潤滑油組成物の全質量を基準として1,200ppm以下、例えば1,000ppm以下、または750ppm以下、または500ppm以下、または200ppm以下のモリブデン(ASTM D5185)を、該潤滑油組成物に与える。

本発明は、如何なる硫黄-含有モリブデン化合物も存在することを必要としないが、幾分かのモリブデンは、磨耗性能にとって有益であり得る。該硫黄-含有モリブデン化合物は、上記潤滑油組成物の全質量を基準として、2~1,200ppm、適切には5~1,000ppm、または5~750ppm、好ましくは5~500ppm、より好ましくは5~200ppmのモリブデンを与える量で存在し得る。
10

【0062】

アルケン(類)(C)

本発明の上記潤滑油組成物は、10個以上の炭素原子(好ましくは12個以上の炭素原子)を持つ1種以上の油溶性または油分散性のアルケンを必要とする。このようなアルケン(類)は、シグマアルドリッヂ(Sigma Aldrich)等のファインケミカル供給業者から得ることができる。

好ましくは、上記した1種以上の、10個以上の炭素原子を持つ油溶性または油分散性のアルケンは、1種以上のC₁₀-C₂₂アルケン、より好ましくは1種以上のC₁₀-C₂₀アルケン、より一層好ましくは1種以上のC₁₀-C₁₈アルケン、更に一層好ましくは1種以上のC₁₂-C₁₈アルケン、とりわけ1種以上のC₁₄-C₁₈アルケンである。本発明の好ましい一態様において、該潤滑油組成物は、1種以上のC₁₄アルケンを含む。
20

上記した1種以上の、10個以上の炭素原子を持つ油溶性または油分散性のアルケンは、各々独立に偶数または奇数個の炭素原子を持つことができる。好ましくは、大量の(即ち、50モル%を超える)、上記の1種以上の、10個以上の炭素原子を持つ油溶性または油分散性のアルケンは、偶数個の炭素原子を含む。従って、好ましい1種以上の、10個以上の炭素原子を持つアルケンは、1種以上のC₁₀、C₁₂、C₁₄、C₁₆、C₁₈、C₂₀、C₂₂アルケン、より好ましくは1種以上のC₁₀、C₁₂、C₁₄、C₁₆、C₁₈、C₂₀アルケン、より一層好ましくは1種以上のC₁₀、C₁₂、C₁₄、C₁₆、C₁₈アルケン、より一層好ましくは1種以上のC₁₂、C₁₄、C₁₆、C₁₈アルケン、最も好ましくは1種以上のC₁₄、C₁₆およびC₁₈アルケン、とりわけ1種以上のC₁₄アルケンを含む。
30

【0063】

上記した1種以上の、10個以上の炭素原子を持つ油溶性または油分散性のアルケンは、各々独立に1個以上の炭素-炭素二重結合を持つことができる。好ましくは、大量の(即ち、50モル%を超える)、上記した1種以上の、10個以上の炭素原子を持つアルケンは、単一の炭素-炭素二重結合を持つ。適切には、60モル%を超える、より好ましくは70モル%を超える、より一層好ましくは75モル%を超える、更に一層好ましくは80モル%を超える、より一層好ましくは85モル%を超える、更に一層好ましくは90モル%を超える、ここにおいて定義された、上記した1種以上の、10個以上の炭素原子を含むアルケンは、単一の炭素-炭素二重結合を持つ。
40

上記した1種以上の、10個以上の炭素原子を持つ油溶性または油分散性のアルケンは、各々独立に1以上の炭素-炭素末端二重結合、1以上の炭素-炭素内部二重結合、またはこれらの組合せを含むことができる。好ましくは、大量の(即ち、50モル%を超える)、上記した1種以上の、10個以上の炭素原子を持つアルケンは、1つ以上の炭素-炭素末端二重結合のみ(即ち、内部炭素-炭素二重結合は全くなく)、特に単一の炭素-炭素末端二重結合のみを持つ。適切には、60モル%を超え、好ましくは70モル%を超え、より一層好ましくは75モル%を超え、更に一層好ましくは80モル%を超え、より一層好ましくは85モル%を超え、より一層好ましくは90モル%を超える、上記した1種以上の、10個以上の炭素原子を持
50

アルケンは、1つ以上の炭素-炭素末端二重結合のみ、特に单一の炭素-炭素末端二重結合のみを含む。適切には、ここで定義した、該1種以上の、10個以上の炭素原子を持つアルケンは、1種以上のC₁₀-C₂₂アルク-1-エンを含む(即ち、-オレフィンが好ましい)。

【0064】

従って、好ましい1種以上の、10個以上の炭素原子を持つ油溶性または油分散性のアルケンは、1種以上のC₁₀-C₂₂アルク-1-エン、より一層好ましくは1種以上のC₁₀-C₂₀アルク-1-エン、更に一層好ましくは1種以上のC₁₀-C₁₈アルク-1-エン、より一層好ましくは1種以上のC₁₂-C₁₈アルク-1-エン、より一層好ましくは1種以上のC₁₄-C₁₈アルク-1-エンを包含し、特にこのようなアルク-1-エンは、ここにおいて定義したように偶数個の炭素原子を含む。

上記した1種以上の、10個以上の炭素原子を持つ油溶性または油分散性のアルケンは、十分な数の炭素原子が存在する場合、線状または分岐であり得、環式、非環式または部分環式/非環式であり得る。好ましくは、大量の(即ち、50モル%を超える)上記した1種以上の、10個以上の炭素原子を持つアルケンは、ここにおいて定義した、1種以上の非環式C₁₀-C₂₂アルケン、より好ましくは1種以上の線状非環式C₁₀-C₂₀、より一層好ましくは1種以上の線状非環式C₁₀-C₁₈、より一層好ましくは1種以上の線状非環式C₁₂-C₁₈、より一層好ましくは1種以上の線状非環式C₁₄-C₁₈アルケンを含む。適切には、50モル%を超える、好ましくは60モル%を超える、より好ましくは70モル%を超える、より一層好ましくは75モル%を超える、更に一層好ましくは80モル%を超える、より一層好ましくは85モル%を超える、更に一層好ましくは90モル%を超える、ここにおいて定義した、上記した1種以上の、10個以上の炭素原子を持つアルケンは、非環式の、より好ましくは非環式で線状のC₁₀-C₂₂アルケン(類)(好ましくは、C₁₂-C₁₈アルケン(類))である。

従って、非常に好ましい1種以上の、10個以上の炭素原子を持つアルケンは、1種以上のC₁₂-C₁₈アルケン、より好ましくは1種以上の線状非環式C₁₂-C₁₈アルケン、より一層好ましくは1種以上の線状非環式C₁₂-C₁₈アルク-1-エン、更に一層好ましくは1種以上の線状非環式C₁₂、C₁₄、C₁₆、C₁₈アルク-1-エン(即ち、ドデセ-1-エン、テトラデセ-1-エン、ヘキサデセ-1-エン、オクタデセ-1-エン)、より一層好ましくは1種以上の線状非環式C₁₄、C₁₆、C₁₈アルク-1-エン(即ち、テトラデセ-1-エン、ヘキサデセ-1-エン、オクタデセ-1-エン)、特に1種以上の線状非環式C₁₄アルク-1-エン、とりわけテトラデセ-1-エンを含む。

【0065】

ここにおいて定義された、上記した1種以上の、10個以上の炭素原子を持つ油溶性または油分散性のアルケンは、上記潤滑油組成物の全質量を基準として0.01質量%以上、より好ましくは0.03質量%以上、より一層好ましくは0.05質量%以上、更に一層好ましくは0.07質量%以上、より一層好ましくは0.10質量%以上、更に一層好ましくは0.15質量%以上、より一層好ましくは0.20質量%以上という量で、典型的に存在する。好ましくは、ここにおいて定義されたような、上記1種以上の、10個以上の炭素原子を持つ油溶性または油分散性のアルケンは、該潤滑油組成物の全質量を基準として5.0質量%以下、より好ましくは4.0質量%以下、より一層好ましくは3.0質量%以下、更に一層好ましくは2.0質量%以下、より一層好ましくは1.5質量%以下の量にて、典型的に存在する。従って、上記1種以上の、10個以上の炭素原子を持つ油溶性または油分散性のアルケンは、該潤滑油組成物の全質量を基準として、0.05~3.0質量%、好ましくは0.1~2.0質量%、より好ましくは0.2~1.5質量%という量で、典型的に存在する。

【0066】

無灰酸化防止剤(D)

上記潤滑油組成物は、随意に有効な少量の、1種以上の油溶性または油分散性の無灰非硫黄-含有酸化防止剤(D)を含むことができる。

適切には、上記1種以上の油溶性または油分散性の無灰非硫黄-含有酸化防止剤は、油溶性または油分散性のアミン系酸化防止剤、例えば芳香族アミン酸化防止剤(例えば、ジアルキル置換ジフェニルアミン(類))、フェノール系の酸化防止剤、例えばヒンダードフェノール系酸化防止剤(例えば、ジアルキル置換フェノール酸化防止剤)、またはこれらの組

合せを含む。無灰アミン系酸化防止剤(類)、特に芳香族アミン系酸化防止剤(類)、例えばジアルキル置換ジフェニルアミン(類)が、とりわけ好ましい。最も好ましい酸化防止剤(類)は、上記ジアルキル置換ジフェニルアミン、例えばジ-C₄-C₂₀アルキル置換ジフェニルアミンおよび/または上記ヒンダードフェノール、例えばイソ-オクチル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシシンナメートである。

適切には、上記1種以上の無灰非硫黃-含有酸化防止剤は、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0.25~7.5質量%、より好ましくは0.5~5質量%の量で存在し得る。

上記潤滑油組成物に、1種以上の油溶性または油分散性の無灰非硫黃-含有酸化防止剤(D)を含めることが好ましいが、これは必須ではない。

【0067】

ジヒドロカルビルジチオホスフェート金属塩(E)

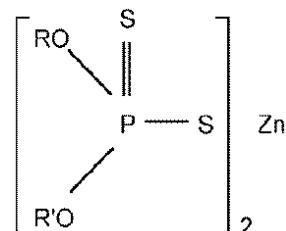
上記潤滑油組成物は、随意に有効な少量の、1種以上の油溶性または油分散性のジヒドロカルビルジチオホスフェート金属塩(E)、特に1種以上のジヒドロカルビルジチオホスフェート亜鉛塩(ZDDP(s))を含むことができる。

ジヒドロカルビルジチオホスフェート金属塩(類)(そこで、該金属は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、ニッケル、銅、または好ましくは亜鉛であり得る)は、摩擦および過度の磨耗を減じる、耐摩耗性化合物(類)に相当する。ジヒドロカルビルジチオホスフェート金属塩(類)は、公知の技術に従って、通常は1種以上のアルコールまたはフェノールとP₂S₅とを反応させることにより、先ずジヒドロカルビルジチオリン酸(DDPA)を形成し、該形成されたDDPAを金属化合物で中和することにより製造し得る。

上記の好ましい1種以上の亜鉛ジヒドロカルビルジチオリン酸(ZDDP(s))は、ジヒドロカルビルジチオリン酸の油溶性塩であり、また以下の式により表すことができる：

【0068】

【化2】



【0069】

ここで、RおよびR'は、同一または異なる、1~18個、好ましくは2~12個の炭素原子を含み、またアルキル、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等のラジカルを含む、ヒドロカルビルラジカルであり得る。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。油溶性を獲得するために、該ジチオリン酸中の全炭素原子数(即ち、RおよびR')は、一般的に約5以上であろう。上記1種以上の亜鉛ジヒドロカルビルジチオホスフェートは、従って1種以上の亜鉛ジアルキルジチオホスフェートを含むことができる。

適切には、存在する場合、ここにおいて定義されたような、上記1種以上のジヒドロカルビルジチオホスフェート金属塩(E)、特に1種以上のジヒドロカルビルジチオホスフェート亜鉛塩(ZDDP(s))は、上記潤滑油組成物の全質量を基準として、またASTM D5185に従って測定される如く、1,200質量ppm(ppm by mass)以下、好ましくは1,000質量ppm以下、より好ましくは900質量ppm以下、最も好ましくは850質量ppm以下のリンを該潤滑油組成物に

10

20

30

40

50

与えるのに十分な量で該潤滑油組成物に添加される。該ZDDPは、適切には、該潤滑油組成物の全質量を基準とし、かつASTM D5185に従って測定される如く、該潤滑油組成物に少なくとも100質量ppm、好ましくは少なくとも350質量ppm、より好ましくは少なくとも500質量ppmのリンを与えるのに十分な量で、該潤滑油組成物に添加される。

添加剤(E)を上記潤滑油組成物に含めることが好ましいが、それは必須ではない。

【0070】

無灰分散剤(F)

上記潤滑油組成物は、隨意に有効な少量にて、1種以上の油溶性または油分散性の無灰分散剤を含むことができる。

無灰分散剤は、金属-含有およびそれ故に灰分-形成性の物質とは対照的に、燃焼に際して実質的に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鎖炭化水素を含み、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与え、例えば40～500個の炭素原子を持つ親油性の基である。従って、無灰分散剤は、分散すべき粒子と結合することのできる官能基を持つ、油溶性のポリマー系炭化水素主鎖を含むことができる。典型的には、分散剤は、しばしば橋架け基を介して該ポリマー主鎖に結合したアミン、アルコール、アミドまたはエステル系極性部分を含む。例えば、無灰分散剤は、US-A-3,442,808等に記載されている、長鎖炭化水素-置換モノ-およびジ-カルボン酸またはこれらの無水物の油溶性塩、エステル、アミノエステル、アミド、イミドおよびオキサゾリン；長鎖炭化水素のチオカルボキシレート誘導体；長鎖脂肪族炭化水素であって、これに直接結合したポリアミンを持つもの、および長鎖置換フェノールとホルムアルデヒドおよびアルキレンポリアミンとを縮合することにより形成されるマンニッヒ(Mannich)縮合生成物から選択することができる。

10

20

30

40

50

【0071】

上記油溶性ポリマー系炭化水素主鎖は、典型的にオレフィンポリマーまたはポリエン、特に大量のモル量の(即ち、50モル%を超える) C_2-C_{18} 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、オクタン-1、スチレン)、および典型的には C_2-C_5 オレフィンを含むポリマーである。該油溶性ポリマー系炭化水素主鎖は、ホモポリマー系または2種の異なる -オレフィンのコポリマーであり得る。

好ましい部類のオレフィンポリマーは、ポリブテン、とりわけポリイソブテン(PIB)またはポリ-n-ブテンを含み、例えば C_4 精製ストリーム(refinery stream)の重合によって製造することができる。その他の部類のオレフィンポリマーは、エチレン- -オレフィン(EAO)コポリマーおよび -オレフィンのホモ-およびコ-ポリマーを含む。

【0072】

例えば、無灰分散剤は、長鎖炭化水素-置換カルボン酸の誘導体を含み、その例は高分子量のヒドロカルビル-置換コハク酸である。注目に値する部類の分散剤は、例えば該高分子量のヒドロカルビル-置換コハク酸(類)(またはその誘導体)と、窒素-含有化合物、有利にはポリアルケンポリアミン、例えばポリエチレンポリアミンとを反応させることにより製造される、ヒドロカルビル-置換サクシンイミドである。特に好ましいものは、ポリアルキレンポリアミンとポリアルケンコハク酸無水物、特にポリイソブテ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；およびBE-A-66,875に記載されているものである。

好ましい分散剤は、ポリアルケン-置換サクシンイミドであり、そこでそのポリアルケン基は、900～5,000という範囲の数平均分子量を持つ。該数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって測定される。該ポリアルケン基は、大量のモル量の(即ち、50モル%を超える) C_2-C_{18} アルケン、例えばエテン、プロパン、ブテン、イソブテン、ペンテン、オクタン-1およびスチレンを含むことができる。好ましくは、該アルケンは C_2-C_5 アルケンであり、これはブテンまたはイソブテンであることがより好ましく、例えば C_4 精製ストリームの重合により製造し得る。最も好ましくは、該ポリアルケン基の数平均分子量は、950～2,800の範囲にある。

非常に好ましい1種以上の無灰分散剤は、1種以上のポリアルケンサクシンイミド、とりわけ1種以上のポリイソブテンサクシンイミド(PIBSA-PAM)を含む。適切には、そのポリアルケン基(即ち、ポリイソブテンサクシンイミドのポリイソブテン基)の数平均分子量は、950~2,800の範囲内にある。このような分散剤(1または複数)は、典型的にはその対応するポリアルケンコハク酸無水物(例えば、PIBSA)と、ポリアミン(PAM)との反応により形成される。1種以上の無灰分散剤が存在する場合には、好ましくは該1種以上のポリアルケンサクシンイミド、特に1種以上のポリイソブチレンサクシンイミドは、上記潤滑油組成物中の唯一の無灰含有分散剤に相当する。

【0073】

適切には、存在する場合、上記1種以上の無灰分散剤は、上記潤滑油組成物の全質量を基準として0.1~20質量%、好ましくは1~15質量%、より好ましくは2~10質量%の量で存在する。適切には、存在する場合、該1種以上の窒素-含有無灰分散剤は、該組成物の全質量を基準とし、かつASTM法D5291に従って測定したものとして、0.20質量%まで、好ましくは0.15質量%まで、より好ましくは0.10質量%までの窒素を、該潤滑油組成物(1または複数)に与える。適切には、存在する場合、該1種以上の窒素-含有無灰分散剤は、該組成物の全質量を基準とし、かつASTM法D5291に従って測定されたものとして0.01質量%以上、好ましくは0.02質量%以上、より好ましくは0.03質量%以上の窒素を該潤滑油組成物(1または複数)に与える。

上記無灰分散剤は、当技術において公知の方法で、例えばUS-A-3,087,936, US-A-3,254,025およびUS-A-5,430,105において記載されているように、ホウ素で後処理することによって、その対応するホウ酸化(borated)分散剤を形成することができる。ホウ素化は、例えばアシル窒素-含有分散剤を、無灰分散剤の各モル当たり約0.1~約20原子比(atomic proportions)のホウ素を与えるのに十分な量の、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。

ホウ酸化分散剤が、上記潤滑油組成物中に存在する場合、該ホウ酸化分散剤によって該潤滑油組成物に与えられるホウ素の量は、適切には該潤滑油組成物の全質量を基準として少なくとも10ppm、例えば少なくとも30ppm、例えば少なくとも50ppmまたは更には少なくとも65ppmのホウ素である。存在する場合、該ホウ酸化分散剤は、適切には該潤滑油組成物の全質量を基準として1,000ppm以下、好ましくは750ppm以下、より好ましくは500ppm以下のホウ素を該潤滑油組成物に与える。

上記潤滑油組成物内に添加剤(E)を含めることは好ましいが、それは必須ではない。

【0074】

エンジン

本発明の上記潤滑油組成物は、特に内燃機関、例えば火花点火式または圧縮点火式内燃機関、特に火花点火式または圧縮点火式の2-ストロークまたは4-ストロークレシプロエンジンにおける機械的エンジン部品を、これらに該組成物を添加することにより潤滑するために使用し得る。該エンジンは、夫々ガソリンまたは石油ディーゼル(petroleum diesel)により駆動するように設計された、従来のガソリンまたはディーゼルエンジンであり得、あるいは該エンジンは、アルコールベースの燃料またはバイオディーゼル燃料により駆動するように特別に改良されていてもよい。

【0075】

補助添加剤

添加剤(B)および(C)、および存在する場合には上記随意の添加剤(D)、(E)および(F)に加えて、上記潤滑油組成物に含めることのできるその他の補助添加剤は、金属-含有洗浄剤、防錆剤、流動点降下剤、摩耗防止剤、摩擦調整剤、消泡剤、粘度調整剤および解乳化剤から選択される1種以上の油溶性または油分散性の補助添加剤を含む。適切には、このような補助添加剤(類)(即ち、全てのこののような補助添加剤の総量)は、該潤滑油組成物の全質量を基準とし、有効成分ベースで0.1~30質量%の量で存在する。

同様に存在させることができ、存在する場合には上記随意成分(D)、(E)および(F)をも

10

20

30

40

50

含めて、添加剤成分(B)および(C)とは異なる、典型的な有効量での補助添加剤を以下に列挙する：掲載された値全ては、完全に配合された潤滑油における、質量%単位の有効成分として述べられている。

【0076】

【表2】

添加剤	質量%（広い範囲）	質量%（好ましい範囲）
無灰分散剤	0.1-20	1-8
金属洗浄剤	0.1-15	0.2-9
摩擦調整剤	0-5	0-1.5
防錆剤	0-5	0-1.5
金属ジヒドロカルビルジチオホスフェート	0-10	0-4
酸化防止剤	0-5	0.01-3
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	0-5	0-2
粘度調整剤(1)	0-10	0.01-4
無機または合成ベースオイル	残部	残部

10

20

(1) : 粘度調整剤は、マルチグレードオイルにおいてのみ使用される。

【0077】

典型的には上記ベースオイル内で上記のまたは各添加剤をブレンドすることにより製造される、上記最終的な潤滑油組成物は、5~25質量%、好ましくは5~18質量%、典型的には7~15質量%の上記補助添加剤を含むことができ、その残部は潤滑粘度を持つ油である。

上記補助添加剤を、以下のように更に詳しく論じる。当技術において知られているように、幾つかの添加剤は、多様な効果を与えることができ、例えば単一の添加剤が、分散剤としておよび酸化防止剤としての役割を果たすことができる。

磨耗防止剤は、摩擦および過度の磨耗を減じ、また通常は硫黄またはリンまたは両者を含有する化合物をベースとしており、例えばこれらは、関連表面上へのポリスルフィドフィルムの堆積を可能とする。注目に値するものは、ここにおいて説明されたジヒドロカルビルジチオホスフェート金属塩(E)であり、そこにおいて該金属は、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、銅、または好ましくは亜鉛であり得る。

無灰摩耗防止剤の例は、1,2,3-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、硫化脂肪酸エステル、およびジチオカルバメート誘導体を含む。

存在し得る金属洗浄剤は、金属、とりわけアルカリまた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、カルシウムおよびマグネシウムの、油溶性の中性および過塩基化されたサリチレート、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、およびナフテネート、およびその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該金属は、カルシウムおよびマグネシウム(これらは、両者共に潤滑油内で使用される洗浄剤中に存在することができる)、およびカルシウムおよび/またはマグネシウムとナトリウムとの混合物である。過塩基化されていようが、または中性であろうが、あるいはその両者であろうが、洗浄剤の組合せを使用することも可能である。

【0078】

無灰摩擦調整剤は、本発明の上記潤滑油組成物中に存在することができ、また一般的に公知であり、またカルボン酸および無水物と、アルカノールとの反応により形成されるエステル、およびアミン-ベースの摩擦調整剤を含む。その他の有用な摩擦調整剤は、一般的に親油性炭化水素鎖に共有結合している極性末端基(例えば、カルボキシルまたはヒドロ

30

40

50

キシル)を含む。カルボン酸および無水物とアルカノールとのエステルは、US 4,702,850に記載されている。他の従来の有機摩擦調整剤の例は、M.Belzerにより「Journal of Tribology」、(1992), Vol.114, pp.675-682において、およびM.Belzer & S.Jahanmirにより「Lubrication Science」、(1988), Vol.1, pp.3-26において記載されている。

好みしい有機無灰の窒素を含まない摩擦調整剤は、エステルまたはエステル-ベースのものであり、特に好みしい有機無灰の窒素を含まない摩擦調整剤は、グリセロールモノオレエート(GMO)である。

同様に、無灰のアミン系またはアミン-ベースの摩擦調整剤も使用可能であり、また油溶性のアルコキシレート化されたモノ-およびジ-アミンを含み、これらは、境界層の潤滑特性を改善する。

典型的に、本発明に従う潤滑油における追加の有機無灰の摩擦調整剤の全量は、該潤滑油組成物の全質量を基準として5質量%を超える、また好みしくは2質量%を超える、またより好みしくは0.5質量%を超えない。

【0079】

粘度調整剤(VM)は、潤滑油に高温および低温操作性を付与するように機能する。使用される該VMは、その唯一の機能を持つことができ、または多機能性であり得る。分散剤としても機能する多機能性粘度調整剤も同様に公知である。適切な粘度調整剤は、ポリイソブチレン、エチレンとプロピレンおよび高級-オレフィンとのコポリマー、ポリメタクリレート、ポリアルキルメタクリレート、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共重合体、およびスチレン/イソブレン、スチレン/ブタジエンおよびイソブレン/ブタジエンの部分水素化コポリマー、並びにブタジエンおよびイソブレンの部分水素化ホモポリマーおよびイソブレン/ジビニルベンゼンである。

防蝕剤を使用することができ、これはノニオン性ポリオキシアルキレンポリオールおよびそのエステル、ポリオキシアルキレンフェノール、およびアニオン性アルキルスルホン酸からなる群から選択される。

銅および鉛-担持防錆剤を使用することができるが、本発明の配合物については一般的には必要とされない。典型的に、このような化合物は、5~50個の炭素原子を含むチアジアゾールポリスルフィド、その誘導体およびそのポリマーである。典型的なものは、米国特許第2,719,125号；同第2,719,126号；および同第3,087,932号に記載されているもの等の1,3,4-チアジアゾールの誘導体である。他の同様な物質が、米国特許第3,821,236号；同第3,904,537号；同第4,097,387号；同第4,107,059号；同第4,136,043号；同第4,188,299号；および同第4,193,882号において記載されている。その他の添加剤は、チアジアゾールのチオおよびポリチオスルフェンアミド、例えば英國特許明細書第1,560,830号に記載されているものである。同様に、ベンゾチアゾール誘導体もこの部類の添加剤の内に入る。これらの化合物が、上記潤滑油組成物内に含まれている場合、これらは、好みしくは有効成分で0.2質量%を超えない量で存在する。

【0080】

解乳化剤成分を、少量で使用することができる。好みしい解乳化剤成分は、EP 330522に記載されている。これは、アルケンオキサイドを、ビスエポキサイドと多価アルコールとの反応によって得られる付加物と反応させることにより得られる。該解乳化剤は、0.1質量%を超えない有効成分レベルにて使用すべきである。有効成分で、0.001~0.05質量%という処理率が好都合である。

流動点降下剤は、その他にもリューベオイル(lube oil；潤滑油)流動性改良剤として知られており、これらはその流体が流動するであろう、または注入可能となる最低温度を下げる。このような添加剤は周知である。該流体の低温流動性を改善するこれら添加剤の典型は、C₈-C₁₈ジアルキルフマレート/酢酸ビニルコポリマー、ポリアルキルメタクリレート等である。

泡の制御は、ポリシロキサン型の消泡剤、例えばシリコーンオイルまたはポリジメチルシロキサンを含む多くの化合物によって与えることができる。

上記個々の添加剤は、任意の都合のよい方法で、ベースストックに組入れができる。従って、該成分各々は、所定レベルの濃度にて、該ベースストックまたはベースオイルブレンドにこれを分散または溶解することによって、該ベースストックまたはベースオイルブレンドに直接添加することができる。このようなブレンド処理は、周囲温度または高温にて起こり得る。

【0081】

好ましくは、上記粘度調整剤および上記流動点降下剤以外の上記添加剤全ては、ブレンドして濃縮物または添加剤パッケージとされ、これは、その後に完成された潤滑油を製造すべく、ベースストック内にブレンドされる添加剤パッケージとしてここに記載されている。該濃縮物は、典型的には、該濃縮物が予め決められた量のベースの潤滑油と混ぜ合わされる場合に、その最終的な配合物に所望の濃度を与えるのに適した量で、該添加剤(類)を含むように配合されるであろう。

好ましくは、上記濃縮物は、US 4,938,880に記載されている方法に従って製造される。この特許は、無灰分散剤と金属洗浄剤とのプレミックスの製造を記載しており、これは少なくとも約100 の温度にて予めブレンドされている。その後、該プレミックスは、少なくとも85 まで冷却され、またその追加の成分が添加される。

上記最終的な潤滑油配合物は、2~20質量%、好ましくは4~18質量%および最も好ましくは5~17質量%の上記濃縮物または添加剤パッケージを使用でき、その残部はベースストックである。

【実施例】

【0082】

本発明を、その請求の範囲に係る範囲の限定を意図しない、以下の実施例において説明する。

ニトリルエラストマーシール相溶性テスト(VDA 675 301)

ニトリルエラストマーシールとの相溶性は、VDA 675 301に従って、メルセデスベンツシールズテスト(Mercedes Benz Seals Test)を利用して測定される。この性能は、最大-3 5% (-35% maximum)という破断点伸び(EAB)の限界；および最大-20% (-20% maximum)という引張強さ(TS)の変化の限界という、GF-5必要要件に対して測定された。EABおよび/またはTSに係るより高い値(1または複数)が、改善されたニトリルエラストマーシール性能を示す。

【0083】

高温腐蝕ベンチテスト(ASTM D6594-06)

腐蝕の制御は、ASTM D6594-06に従って、高温腐蝕ベンチテスト(High Temperature Corrosion Bench Test)(HTCBT)を利用して測定される。このテスト法は、潤滑油中での、カムフォロアおよびベアリングにおいて見られる銅および鉛等の非鉄金属の腐蝕をシミュレートしており、調査中のその腐蝕過程は、潤滑油の分解または汚染というよりも寧ろ潤滑油の化学的性質(lubricant chemistry)によって誘発される。

テスト後の上記潤滑油組成物および該潤滑油組成物の標準サンプル(即ち、テスト前の該潤滑油組成物の新鮮なサンプル)中の銅および鉛の濃度を、次にASTM D5185に従って測定する。該テストされた潤滑油組成物中の各金属汚染物の濃度と、該標準サンプルの潤滑油組成物に係るそれら濃度との間の差は、該テスト前後の該様々な金属濃度における変化に関する値を与える。API CJ-4の必要要件を満たすための業界標準限界は、銅について最大20ppmおよび鉛に関して最大120ppmである。

【0084】

シーケンスIIIGエンジンテスト(ASTM D7320-07)

潤滑油組成物の粘度増加は、ASTM D7320-07の方法に従って、シーケンスIIIGエンジンテスト(Sequence IIIG Engine Test)を利用して測定される。このテストは、潤滑油組成物(類)の粘度(KV40)が、ASTM D445により測定したものとして50%増加するに要する時間の間、該当するエンジンが運転されることから変更される。KV40が50%増加するに要するより長い時間は、該潤滑油組成物に係る改善された酸化安定性を示す。

10

20

30

40

50

【0085】

実施例1~10：硫化脂肪酸エステル

表1に詳述された、実施例1~10の潤滑油組成物並びに標準潤滑油(Reference Lubricant)1(Ref 1)および比較用潤滑油(Comparative Lubricant)A、BおよびCに、各々ニトリルエラストマーシールテスト(Nitrile Elastomer Seal Compatibility Test)(VDA 675 301)および表示されている場合には、高温腐蝕ベンチテスト(High Temperature Corrosion Bench Test)(ASTM D6594-06)を受けさせた。表1に詳述された添加剤成分に加えて、実施例1~10、比較用潤滑油A、BおよびC、および標準潤滑油1に係る潤滑油組成物各々は、同一の量の以下のような同一の成分を含む：分散剤；ZDDP；過塩基化されたスルホネート洗浄剤；有機モリブデントリマー(50ppmのモリブデンを与える)；芳香族アミン系酸化防止剤；および粘度調整剤。

上記実施例において、硫化菜種油メチルエステル(SRME)は、先に説明したように、菜種油メチルエステルを硫化することにより得られ(約17%という硫黄含有率)、デセ-1-エン(C_{10} -オレフィン)、ドデセ-1-エン(C_{12} -オレフィン)、テトラプロピレン(C_{12} 分岐オレフィン)、テトラデセ-1-エン(C_{14} -オレフィン)、ヘキサデセ-1-エン(C_{16} -オレフィン)、オクタデセ-1-エン(C_{18} -オレフィン)は、シグマアルドリッヂ(Sigma Aldrich)から得ることができる。ポリイソブチレン(PIB)は、約950というMnを持ち、またインフィニアムUK社(Infineum UK Ltd)から入手し得る。各潤滑油組成物中の各添加剤の量は、該潤滑油組成物の全質量を基準とする、有効成分ベースの質量%を単位として表されている。

【0086】

実施例2、4および6各々は、有効成分のモル質量ベースで同一量の上記各アルケンを含み(即ち、これら実施例各々における各アルケンのモル量は同一である)、またこれら実施例は直接的に比較することができる。同様に、実施例7~10および比較例C各々は、有効成分のモル質量ベースで同一量の上記各アルケンを含み(即ち、これら実施例各々における各アルケンのモル量は同一である)、およびこれらの実施例は、直接比較し得るものである。比較例Aおよび実施例1~6において、SRMEは、その潤滑油組成物に対して400ppmの硫黄を与え、一方で比較例BおよびCおよび実施例7~10では、SRMEはその潤滑油組成物に800ppmの硫黄を与える。

表1における上記シールテストおよびHTCBTの結果から、硫黄-含有酸化防止剤(SRME)の標準潤滑油1に対する添加は、ニトリルシール相溶性を悪化させ、かつ銅および鉛腐蝕両者を増大させることが明らかである(標準潤滑油1と、比較用潤滑油AおよびBとを比較されたい)。

上記シールテストのデータは、アルケン、とりわけ10個以上の炭素原子を持つアルケンの、硫黄-含有酸化防止剤(SRME)を含む潤滑油に対する添加が、典型的に、引張強さ(TS)および破断点伸び(EAB)における変化に関する結果によって明らかのように、ニトリルシール相溶性を改善することを明らかにしている(実施例1、2、5および6と、比較用潤滑油Aとを比較し、かつ実施例7~10と比較用潤滑油Bとを比較されたい)。上記 C_{10} アルク-1-エンは、ニトリルシール相溶性を改善する(実施例5および6と、比較用潤滑油Aとを比較されたい)が、等しいモル処理率において、上記 C_{14} アルク-1-エンが、より良好な結果を与えることは明らかである(実施例2に係るTSおよびEABの結果と、実施例6のこれら結果とを比較されたい)。更に、夫々のアルケンに係る等モル処理率において、上記 C_{12} ~ C_{18} アルク-1-エンは、匹敵する性向で、有意にかつ本質的にニトリルシール相溶性を改善しており(実施例7~10に係るTSおよびEABの結果と、比較例Bとを比較されたい)、このような改良(1または複数)は、ポリイソブチレン(PIB；比較例C参照)の使用よりも有意に高い。

【0087】

上記HTCBTのデータは、10個以上の炭素原子を含むアルケン、特に少なくとも14個の炭素原子を含むアルケンの、硫黄-含有酸化防止剤(SRME)を含む潤滑油に対する添加が、典型的に銅腐蝕性能を改善することを立証している(実施例1および2と、比較用潤滑油Aとを比較されたい)。その上、アルケン、特に少なくとも10個の炭素原子を含むアルケンの、硫黄-含有酸化防止剤(SRME)を含有する潤滑油に対する添加は、典型的に鉛腐蝕性能を改

10

20

30

40

50

善する(実施例1～6と比較例Aとを比較されたい)。

【0088】

【表3】

	Ref1	A	1	2	3	4	5	6	B	7	8	9	10	C
SRME*	-	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47
デセ-1-エン ($C_{10}\alpha$ -オレフィン)	-	-	-	-	-	-	0.25	0.5	-	-	-	-	-	-
ドデセ-1-エン ($C_{12}\alpha$ -オレフィン)	-	-	-	-	-	-	-	-	0.43	-	-	-	-	-
テトラブロビレン (C_{12} オレフィン)	-	-	-	0.3	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
テトラデセ-1-エン ($C_{14}\alpha$ -オレフィン)	-	0.55	0.7	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-
ヘキサデセ-1-エン ($C_{16}\alpha$ -オレフィン)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.57	-	-	-	-
オクタデセ-1-エン ($C_{18}\alpha$ -オレフィン)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.64	-	-	-
PIB (ポリイソブチレン)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.42
シールテスト (Seals Test)														
TS (%) **	-31	-47	-21	-20	-40	-28	-35	-26	-43	-16	-15	-15	-16	-34
EAB (%) ***	-54	-62	-47	-46	-59	-53	-56	-50	-63	-42	-40	-41	-41	-56
HTCBT														
鋼 ppm	6	10	8	7	22	36	13	59	-	-	-	-	-	-
鉛 ppm	8	10	14	8	4	3	4	5	-	-	-	-	-	-

表1 - *SRMEは、硫化された菜種油メチルエステルであり；**TSは、引張応力における変化を表し；***EABは、破断点伸びを表す。

実施例11～13：硫化脂肪酸エステル

表2において詳述されるような、実施例17～19の潤滑油組成物並びに標準潤滑油2(Ref 2)および比較用潤滑油D各々に、ニトリルエラストマーシール相溶性テスト(VDA 675 301)および高温腐蝕ベンチテスト(ASTM D6594-06)を受けさせた。表2において詳述した添加剤成分に加えて、実施例11～13の潤滑油組成物、比較用潤滑油Dおよび標準潤滑油2各々は、同一量の以下の同一成分を含む：分散剤；ZDDP；過塩基化スルホネート/フェネート洗浄剤；有機モリブデントリマー(モリブデン50ppm)；芳香族アミン系酸化防止剤；および粘度調整剤。

これらの実施例において、その硫黄-含有酸化防止剤は、硫化脂肪酸エステル(ドーバーケミカルズ(Dover Chemicals)から入手し得るベース(Base) 10SE)であり、そのアルケンは、シグマアルドリッヂ(Sigma Aldrich)から手に入るテトラデセ-1-エン(C_{14} -オレフィン)である。各潤滑油組成物における各添加剤の量は、該潤滑油組成物の全質量を基準とする、有効成分ベースでの質量%を単位として表されている。比較例Dおよび実施例11～13において、該硫化脂肪酸エステル(ベース10 SE)は、各潤滑油組成物に対して800ppmの硫黄を与える。

【0090】

【表4】

	Ref 2	D	11	12	13
ベース(Base) 10SE	-	0.8	0.8	0.8	0.8
テトラデセ-1-エン	-	-	0.25	0.5	1.0
シールテスト					
TS (%)*	-6.7	-19	-11	-4	-2
EAB (%)**	-19	-31	-24	-20	-8
HTCBT					
銅 ppm	8	14	9	10	7
鉛 ppm	4	7	5	6	8

*TSは、引張応力における変化を表し；**EABは、破断点伸びを表す。

【0091】

表2における結果から、標準潤滑油2に対する硫黄-含有酸化防止剤(ベース10SE)の添加が、ニトリルシール相溶性を悪化させ、かつ銅および鉛腐蝕両者を高めることは明白である(標準潤滑油2と比較用潤滑油Dとを比較されたい)。

上記のシールテストデータは、上記 C_{14} -オレフィン(テトラデセ-1-エン)の、硫黄-含有酸化防止剤(ベース10SE)を含む潤滑油に対する添加が、引張強さ(TS)および破断点伸び(EAB)における変化に関する結果により明らかにされるように、ニトリルシール相溶性を改善することを立証している(実施例11～13と比較用潤滑油Dとを比較されたい)。更に、このニトリルシール相溶性における改良は、該潤滑油中のアルケンの量を高めることによって更に改善される(実施例11～13を比較のこと)。

上記HTCBTデータは、アルケン、特に少なくとも14個の炭素原子を持つアルケンの、硫黄-含有酸化防止剤(ベース10SE)を含有する潤滑油に対する添加が、典型的に、銅腐蝕性能および/または鉛腐蝕性能を改善することを立証している(実施例11～13と比較用潤滑油Dとを比較のこと)。

【0092】

実施例14～18：モリブデン系酸化防止剤

表3に詳述されているような標準潤滑油3(Ref 3)、比較用潤滑油Eおよび潤滑油14～18各々に、ニトリルエラストマーシール相溶性テスト(VDA 675 301)を受けさせた。表3において詳述された添加剤成分に加えて、実施例14～18の潤滑油組成物、比較用潤滑油Eおよび標準潤滑油3の各々は、同一量の、以下の同一成分を含む：分散剤、ZDDP、過塩基化スル

10

20

30

40

50

ホネート/フェネート洗浄剤、芳香族アミン系酸化防止剤、および粘度調整剤。

インフィニアムUK社(Infineum UK Ltd.)から手に入る三核モリブデンジチオカルバメート(MoT)を、該潤滑油に200ppmのモリブデンおよび360ppmの硫黄を与える量で、比較用潤滑油Eおよび潤滑油14~18において使用し、該モリブデントリマーは、標準潤滑油3に対して90ppmのモリブデンを与えた。テトラデセ-1-エンを、上記アルケンとして使用した。

【0093】

【表5】

表3							
	Ref 3	E	14	15	16	17	18
MoT	0.09	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
テトラデセン	-	-	0.1	0.3	0.5	0.7	1
シールテスト							
TS (%)*	-7	-34	-15	-8	-6	-4	-8
EAB (%)**	-19	-49	-28	-20	-20	-19	-19

*TSは、引張応力における変化を表し；**EABは破断点伸びを表す。

【0094】

表3におけるシールテストデータから、標準潤滑油3に対する硫黄-含有モリブデン化合物の添加が、ニトリルエラストマーシールとの非相溶性を有意に高めることは明白である(比較用潤滑油Eと標準潤滑油3とを比較されたい)。このような硫黄-含有モリブデン化合物を含む潤滑油のニトリルエラストマーシールとの非相溶性が、該潤滑油組成物にテトラデセ-1-エンを含めることによって軽減される(潤滑油14~18と比較用潤滑油Eとを比較されたい)。

【0095】

実施例19：シーケンスIIIGエンジンテスト

以下の表4において詳述したような、標準潤滑油4(Ref 4)、比較用潤滑油F、および潤滑油19各々を、上記シーケンスIIIGエンジンテストに付し、またKV40粘度が、50%増大するに要する時間を測定した(ASTM D445)。表4に詳述された添加剤成分に加えて、標準潤滑油4、比較用潤滑油F、および潤滑油19各々は、同一量の以下の同一成分を含む：分散剤、ZD DP、過塩基化スルホネート洗浄剤、芳香族アミン系酸化防止剤、および粘度調整剤。

SRME(硫化菜種油メチルエステル(硫黄含有率17%))を、硫黄-含有酸化防止剤として、また該潤滑油に800ppmの硫黄を与える量で使用し、およびテトラデセ-1-エンを上記アルケンとして使用した。

【0096】

【表6】

表4			
	Ref 4	F	19
SRME	-	0.47	0.47
テトラデセ-1-エン	-	-	0.7
シーケンスIIIG			
+50% KV40 増加までの時間(時間)	53	76	82

【 0 0 9 7 】

表4におけるデータは、上記標準潤滑油4に対する硫黄-含有酸化防止剤の添加が、該潤滑油の粘度(KV40)が50%増加するのに要する時間を増大し、それによって該硫黄-含有酸化防止剤の存在が、該潤滑油の酸化安定性を改善することを立証している(潤滑油Fと標準潤滑油4とを比較されたい)。該潤滑油の酸化安定性は、該硫黄-含有酸化防止剤およびテトラデセ-1-エンの組合せの添加により、50%KV40増加に至るまでのより長い時間によつて明らかにされるように、更に改善される(潤滑油19と潤滑油Fおよび同様に標準潤滑油4とを比較されたい)。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 10 N 30/12 (2006.01)	C 10 N 30:12	
C 10 N 40/25 (2006.01)	C 10 N 40:25	
 (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 100137626 弁理士 田代 玄		
(72)発明者 フィリップ ジェイムズ ウッドウォード イギリス オックスフォードシャー オーエックス13 6ビービー アービングドン ピーオー ⁺ ボックス 1 インフィニューム ユーケイ リミテッド内		
(72)発明者 アラステア アレクサンダー カント イギリス オックスフォードシャー オーエックス13 6ビービー アービングドン ピーオー ⁺ ボックス 1 インフィニューム ユーケイ リミテッド内		
(72)発明者 ナイジェル アンソニー メイル イギリス オックスフォードシャー オーエックス13 6ビービー アービングドン ピーオー ⁺ ボックス 1 インフィニューム ユーケイ リミテッド内		
(72)発明者 オリヴァー ジェイムズ デラモア イギリス オックスフォードシャー オーエックス13 6ビービー アービングドン ピーオー ⁺ ボックス 1 インフィニューム ユーケイ リミテッド内		
F ターム(参考) 4H104 BA02C BG02C BG04C EB05 EB07 EB08 EB09 EB10 EB13 EB15 LA05 LA06 PA41		

【外國語明細書】

2019073694000001.pdf