

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6574478号
(P6574478)

(45) 発行日 令和1年9月11日 (2019.9.11)

(24) 登録日 令和1年8月23日 (2019.8.23)

(51) Int. Cl. F I
C 1 O M 141/06 (2006.01) C 1 O M 141/06
C 1 O M 163/00 (2006.01) C 1 O M 163/00
 C 1 O M 129/24 (2006.01) C 1 O M 129/24
 C 1 O M 133/04 (2006.01) C 1 O M 133/04
 C 1 O M 133/12 (2006.01) C 1 O M 133/12

請求項の数 20 (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-511170 (P2017-511170)
 (86) (22) 出願日 平成27年8月28日 (2015.8.28)
 (65) 公表番号 特表2017-525816 (P2017-525816A)
 (43) 公表日 平成29年9月7日 (2017.9.7)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/047322
 (87) 国際公開番号 W02016/033397
 (87) 国際公開日 平成28年3月3日 (2016.3.3)
 審査請求日 平成30年8月9日 (2018.8.9)
 (31) 優先権主張番号 62/042, 861
 (32) 優先日 平成26年8月28日 (2014.8.28)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)

(73) 特許権者 591131338
 ザ ルブリゾル コーポレイション
 THE LUBRIZOL CORPOR
 ATION
 アメリカ合衆国 オハイオ 44092,
 ウィクリフ レークランド ブールバード
 29400
 29400 Lakeland Boul
 evard, Wickliffe, O
 hio 44092, United S
 tates of America
 (74) 代理人 100078282
 弁理士 山本 秀策
 (74) 代理人 100113413
 弁理士 森下 夏樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シール適合性を有する潤滑組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 潤滑粘度の油、(b) 0.01重量%～5重量%の1,3-ジオキサン-4,6-ジオン化合物、および(c) 0.1重量%～10重量%の塩基性アミン化合物を含む潤滑組成物。

【請求項 2】

前記塩基性アミン化合物が、芳香族塩基性アミン化合物を含む、請求項1に記載の潤滑組成物。

【請求項 3】

前記塩基性アミン化合物が、フェニレンジアミン、ジアリールアミン、ピリジン、置換ピリジン化合物、およびそれらの混合物のうちの少なくとも一つを含む、請求項1に記載の潤滑組成物。

【請求項 4】

前記塩基性アミン化合物が 1000 g mol^{-1} 未満の分子量を有する、請求項3に記載の潤滑組成物。

【請求項 5】

前記塩基性アミン化合物がジアリールアミンを含む、請求項1に記載の潤滑組成物。

【請求項 6】

前記塩基性アミン化合物がフェニレンジアミンを含む、請求項1に記載の潤滑組成物。

【請求項 7】

10

20

前記塩基性アミン化合物がピリジンまたは置換ピリジン化合物のうちの少なくとも一つを含む、請求項 1 に記載の潤滑組成物。

【請求項 8】

前記塩基性アミン化合物が N - ヒドロカルビル置換アミノエステル化合物を含む、請求項 1 に記載の潤滑組成物。

【請求項 9】

前記塩基性アミン化合物がポリイソブチレンスクシンイミド分散剤を含む、請求項 1 に記載の潤滑組成物。

【請求項 10】

前記塩基性アミン化合物が、0.3重量%～5重量%で存在し、前記 1,3 - ジオキサン - 4,6 - ジオン化合物が、0.3重量%～4重量%で存在する、請求項 1 に記載の潤滑組成物。

10

【請求項 11】

ジアルキルジチオリン酸亜鉛をさらに含む、請求項 1 に記載の潤滑組成物。

【請求項 12】

ポリイソブチレンスクシンイミド分散剤をさらに含む、請求項 11 に記載の潤滑組成物。

【請求項 13】

過塩基性金属含有清浄剤またはその混合物をさらに含む、請求項 1 に記載の潤滑組成物。

20

【請求項 14】

前記過塩基性金属含有清浄剤が、硫黄不含フェネート、硫黄含有フェネート、スルホネート、サリキサレート、サリチレート、カルボキシレートおよびそれらの混合物、またはそれらのホウ酸化等価物から選択される、請求項 13 に記載の潤滑組成物。

【請求項 15】

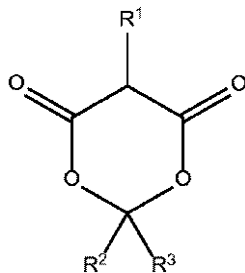
過塩基性清浄剤が、0.1重量%～10重量%で存在する、請求項 14 に記載の潤滑組成物。

【請求項 16】

前記 1,3 - ジオキサン - 4,6 - ジオン化合物が、以下の式：

【化 12】

30



(式中、R¹ は、水素、または 1～4 個の炭素原子のヒドロカルビル基から選択され、R² および R³ は、独立して、水素、または 1～4 個の炭素原子のヒドロカルビル基である)

40

によって表される、請求項 1 に記載の潤滑組成物。

【請求項 17】

R¹ は水素であり、R² および R³ は、それぞれ、1 個の炭素原子のヒドロカルビル基である、請求項 16 に記載の潤滑組成物。

【請求項 18】

0.01重量%～5重量%の 1,3 - ジオキサン - 4,6 - ジオン化合物、

0.1重量%～10重量%の塩基性アミン化合物、

0.1重量%～6重量%の、硫黄不含のカルシウムもしくはマグネシウムフェネート、硫黄を含有するカルシウムもしくはマグネシウムフェネート、またはスルホン酸カルシウ

50

ムもしくはスルホン酸マグネシウムから選択される、過塩基性清浄剤、および

0.5重量%～10重量%のポリイソブチレンスクシンイミドであって、前記ポリイソブチレンスクシンイミドのポリイソブチレンが550～3000の数平均分子量を有する、ポリイソブチレンスクシンイミドを含む、潤滑組成物。

【請求項19】

0.5重量%～2重量%の1,3-ジオキサン-4,6-ジオン化合物、1重量%～3重量%の塩基性アミン化合物、0.1重量%～6重量%の、硫黄不含のカルシウムもしくはマグネシウムフェネート、硫黄を含有するカルシウムもしくはマグネシウムフェネート、またはスルホン酸カルシウムもしくはスルホン酸マグネシウムから選択される、過塩基性清浄剤、

0.5重量%～10重量%のポリイソブチレンスクシンイミドであって、前記ポリイソブチレンスクシンイミドのポリイソブチレンが、550～3000の数平均分子量を有する、ポリイソブチレンスクシンイミド、および

100ppm～800ppmのリンを送達する量で存在している、ジアルキルジチオリン酸亜鉛

を含む、請求項18に記載の潤滑組成物。

【請求項20】

内燃機関に、潤滑組成物を供給することを含む、内燃機関を潤滑する方法であって、前記潤滑組成物は、(a)潤滑粘度の油、(b)0.01重量%～5重量%の1,3-ジオキサン-4,6-ジオン化合物、および(c)0.1重量%～10重量%の塩基性アミン化合物を含む、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示技術の分野

本開示技術は、とりわけ、潤滑組成物に塩基性（全塩基価またはTBNとして測定される）をもたらす塩基性アミン化合物の存在下で、シール分解を防止または低減する、潤滑組成物用添加物に関する。この添加物は、通常、腐食の増加をもたらさない。

【背景技術】

【0002】

本開示技術の背景

潤滑組成物は、それらが使用されている装置の動作条件への曝露により、特に、装置の操作による生じる副生成物への曝露により、使用の間に効果が低くなることが知られている。例えば、エンジン油は、酸性および酸化促進性副生成物への油の曝露が原因の一部となって、その使用中に効果が低くなる。これらの副生成物は、油を利用する内燃機関などの装置における燃料の不完全燃焼に起因するものである。これらの副生成物により、エンジン油、およびエンジンへも同様に、悪影響がもたらされる。副生成物は、例えば、潤滑油中に見られる炭化水素を酸化し、カルボン酸および他の含酸素物質を生じさせることがある。これらの酸化された炭化水素および酸性炭化水素は、次に、腐食、摩耗およびデブリの問題を引き起こす恐れがある。

【0003】

こうした副生成物を中和して、副生成物が潤滑組成物および装置に引き起こす損害を低減させるために、塩基含有添加物が潤滑組成物に添加される。過塩基性炭酸カルシウムまたは炭酸マグネシウム清浄剤は、かなりの期間、酸捕捉剤として使用されてきており、これらの副生成物を中和し、そうして、潤滑組成物と装置の両方を保護する。しかし、過塩基性清浄剤は、硫酸塩灰分によって測定される多量の金属を持ち込む。ディーゼル車および乗用車の潤滑油に関する産業界での性能向上は、油中で許容される過塩基性清浄剤の量

を拡大することにより、硫酸塩灰分の量に対する制限値を低下することにこれまで重点を置いている。したがって、N、C、HおよびO原子のみからなる塩基源は非常に望ましい。

【0004】

潤滑組成物用添加物の分野において使用される塩基性の一般的な尺度は2種存在している。全塩基価(TBN)はASTM D2896により測定され得、ASTM D2896は、強塩基と弱塩基の両方を測定する滴定である。一方、ASTM D4739は、強塩基を測定するが、多くの芳香族アミンを含めた、ある特定のアミンなどの弱塩基を容易に滴定するものではない滴定である。多数の潤滑組成物の用途は、ASTM D4739により測定されるTBNが望ましく、このため、多くのアミンは、不十分な塩基源となる。本明細書で使用する場合、TBN(全塩基価)値は、特に明記しない限り、ASTM D2896において記載されている方法により測定される。

10

【0005】

とはいえ、塩基性アミン添加物、例えばアルキルアミンおよび芳香族アミンが、過塩基性金属清浄剤を含む灰分の代替として検討されてきた。しかし、塩基性アミンの添加物の添加により、さらなる悪影響がもたらされる恐れがある。例えば、アルキルアミンおよび一部の芳香族アミンは、フルオロエラストマーシール材料を分解する傾向があることが公知である。スクシンイミド分散剤などのこれらの塩基性アミン添加物は、ポリアミン基を含有しており、ポリアミン基は、塩基性の源をもたらす。しかし、こうしたアミンは、Viton(登録商標)シールなどのフルオロエラストマーシール材料において、シール分解における最初のステップと考えられている、脱ヒドロフルオロ化を引き起こすと考えられている。シール分解により、シールの漏れなどのシールの不具合がもたらされることがあり、これにより、エンジン性能に悪影響を及ぼし、エンジンに損傷を引き起こす可能性がある。一般に、潤滑組成物の塩基含量または全塩基価(TBN)は、こうした塩基性アミンによって、シール分解が深刻な問題となる前に、ある程度、強化され得るに過ぎず、このことにより、こうした添加物によってもたらされ得る、TBNの量が制限される。

20

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0006】

本開示技術の要旨

30

本開示技術は、潤滑組成物にさらなる金属含量(硫酸塩灰分)をもたらすことなく、かつエラストマーシールの悪化をもたらさないで、潤滑組成物にASTM D4739によって測定される、強塩基性を提供するという課題を解決することができる。例えば、シール適合性は、Mercedes-Benzにより供給された規格書MB D6674 FKMによって測定することができる。

【0007】

本明細書で使用する場合、開示されている潤滑組成物中に存在している添加物の量を言う場合、特に示さない限り、油不含基準、すなわち活性物の量の基準で引用されている。

【0008】

本明細書で使用する場合、移行用語「含む(comprising)」は、「含む(including)」、「含む(containing)」または「を特徴とする(characterized by)」と同義語であり、包括的またはオープンエンドであり、追加の未列挙の要素または方法ステップを排除するものではない。しかし、本明細書における「含む(comprising)」という記載の各々において、この用語は、代替実施形態として、語句「から本質的になる(consisting essentially of)」および「からなる(consisting of)」も包含することが意図され、この場合、「からなる(consisting of)」は、指定されていない何らかの要素またはステップを排除し、「から本質的になる(consisting essentially of)」は、考慮される組成物または方法の基本特徴および新規特徴に実質的に影響を及ぼさない、追加の未列挙の要素またはステップを含むことを容認する。

40

【0009】

50

本開示技術は、(a)潤滑粘度の油、(b)塩基性アミン化合物、および(c)1,3-ジオキサン-4,6-ジオン化合物を含む潤滑組成物を提供する。

【0010】

通常、1,3-ジオキサン-4,6-ジオンは、塩基性アミン化合物のTBNを低下させない。

【0011】

本開示技術は、(a)潤滑粘度の油、(b)0.01重量%~5重量%の1,3-ジオキサン-4,6-ジオン化合物、および(c)0.1重量%~10重量%の塩基性アミン化合物を含む潤滑組成物を提供することができる。

【0012】

本開示技術は、(a)潤滑粘度の油、(b)0.01重量%~5重量%の1,3-ジオキサン-4,6-ジオン化合物、および(c)0.1重量%~10重量%の芳香族塩基性アミン化合物またはそれらの混合物を含む潤滑組成物を提供することができる。

【0013】

本開示技術は、(a)潤滑粘度の油、(b)0.01重量%~5重量%の1,3-ジオキサン-4,6-ジオン化合物、および(c)0.1重量%~10重量%の塩基性アミン化合物を含む潤滑組成物であって、塩基性アミン化合物がジアリールアミンを含む、潤滑組成物を提供することができる。

【0014】

本開示技術は、(a)潤滑粘度の油、(b)0.01重量%~5重量%の1,3-ジオキサン-4,6-ジオン化合物、および(c)0.1重量%~10重量%の芳香族塩基性アミン化合物を含む潤滑組成物であって、塩基性アミン化合物がフェニレンジアミンを含む、潤滑組成物を提供することができる。

【0015】

本開示技術は、(a)潤滑粘度の油、(b)0.01重量%~5重量%の1,3-ジオキサン-4,6-ジオン化合物、および(c)0.1重量%~10重量%のピリジンまたは置換ピリジン化合物から選択される芳香族塩基性アミン化合物を含む潤滑組成物を提供することができる。

【0016】

本開示技術の潤滑組成物は、ポリイソブチレンスクシンイミド分散剤をさらに含むことができる。

【0017】

本開示技術は、(a)潤滑粘度の油、(b)0.01重量%~5重量%の1,3-ジオキサン-4,6-ジオン化合物、および(c)0.1重量%~10重量%の塩基性アミン化合物を含み、塩基性アミン化合物がN-ヒドロカルビル置換アミノエステル化合物を含む、潤滑組成物を提供することができる。

【0018】

塩基性アミン化合物は、0.3重量%~5重量%で存在することができ、1,3-ジオキサン-4,6-ジオン化合物は、0.3重量%~4重量%で存在することができる。

【0019】

塩基性アミン化合物は、0.3重量%~5重量%で存在することができ、1,3-ジオキサン-4,6-ジオン化合物は、0.5重量%~2重量%で存在することができる。

【0020】

塩基性アミン化合物は、1重量%~3重量%で存在することができ、1,3-ジオキサン-4,6-ジオン化合物は、0.5重量%~2重量%で存在することができる。

【0021】

本開示技術は、(a)潤滑粘度の油、(b)0.01重量%~5重量%の1,3-ジオキサン-4,6-ジオン化合物、および(c)0.1重量%~10重量%の塩基性アミン化合物を含み、塩基性アミン化合物がポリイソブチレンスクシンイミド分散剤を含む、潤滑組成物を提供することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 2 】

本開示技術の潤滑組成物は、ジアルキルジチオリン酸亜鉛をさらに含むことができる。

【 0 0 2 3 】

本開示技術の潤滑組成物は、ポリイソブチレンスクシンイミド分散剤およびジアルキルジチオリン酸亜鉛をさらに含むことができる。

【 0 0 2 4 】

本開示技術の潤滑組成物は、ポリイソブチレンスクシンイミド分散剤、ジアリールアミンおよびジアルキルジチオリン酸亜鉛をさらに含むことができる。

【 0 0 2 5 】

塩基性アミン化合物は、第一級アミン、第二級アミンまたはそれらの混合物を含んでもよく、ASTM D 2896により測定すると、少なくとも1 mg KOH / gのTBN値を潤滑組成物にもたらす量で存在することができる。塩基性アミン化合物は分散剤であってもよいが、通常、分散剤とは異なる。

10

【 0 0 2 6 】

塩基性アミン化合物は、フェニレンジアミン、ジアリールアミンピリジンまたは置換ピリジン化合物から選択される化合物とすることができる。塩基性アミン化合物は、1000 g mol⁻¹未満、または31~500または150~450 g mol⁻¹の分子量を有することができる。

【 0 0 2 7 】

本開示技術は、(i) 0.5重量%またはそれ未満の硫黄含量、(ii) 0.1重量%またはそれ未満のリン含量、および(iii) 0.5重量%~1.5重量%またはそれ未満の硫酸塩灰分含量を有するものとして特徴づけられる、潤滑組成物を提供することができる。

20

【 0 0 2 8 】

本潤滑組成物は、XW-YのSAE粘度グレードを有していてもよく、式中、Xは、0、5、10または15とすることができ、Yは、16、20、30または40とすることができる。

【 0 0 2 9 】

潤滑粘度の油は、APIのグループI、II、III、IV、Vの基油、またはそれらの混合物（通常、APIのグループI、II、III、IVまたはそれらの混合物）を含むことができる。

30

【 0 0 3 0 】

一実施形態では、本開示技術は、本明細書において開示されている潤滑組成物を内燃機関に供給することを含む、内燃機関を潤滑する方法を提供する。

【 0 0 3 1 】

内燃機関は、シリンダーボア、シリンダーブロックまたはピストンリングに鋼製表面を有していてもよい。

【 0 0 3 2 】

内燃機関は、火花点火または圧縮点火とすることができる。内燃機関は、2-ストロークまたは4-ストロークエンジンとすることができる。内燃機関は、乗用車用エンジン、小型車両用ディーゼルエンジン、大型車両用ディーゼルエンジン、自動二輪車用エンジン、または2-ストロークもしくは4-ストロークの船舶用ディーゼルエンジンとすることができる。通常、内燃機関は、乗用車用エンジンまたは大型車両用ディーゼル内燃機関とすることができる。

40

【 0 0 3 3 】

大型車両用ディーゼル内燃機関は、3,500 kgを超える、「技術的最大許容搭載質量」を有することができる。エンジンは、圧縮点火エンジン、またはポジティブ点火天然ガス(NG)もしくはLPG(液化石油ガス)エンジンとすることができる。内燃機関は、乗用車用内燃機関とすることができる。乗用車用エンジンは、無鉛ガソリンで動作することができる。無鉛ガソリンは、当技術分野で周知であり、英国規格BS EN 228:

50

2008 (「自動車燃料 - 無鉛石油 - 必須要件および試験方法 (Automotive Fuels-Unleaded Petrol-Requirements and Test Methods)」と題する) により定義されている。

【0034】

乗用車用内燃機関は、2610 kg を超えない基準質量を有することができる。

【0035】

本開示技術は、潤滑粘度の油および塩基性アミン化合物を含む、エンジン油組成物のシール適合性を改善する方法であって、塩基性アミン化合物が、少なくとも 50 mg KOH / g の TBN を有しており、本明細書において詳述されている 1, 3 - ジオキサン - 4, 6 - ジオン化合物を組成物に添加するステップを含む、方法をさらに提供する。

10

【0036】

本開示技術は、潤滑粘度の油、1, 3 - ジオキサン - 4, 6 - ジオン化合物および塩基性アミン化合物を含む、エンジン油組成物のシール適合性を改善する方法であって、組成物が、1.0 wt % 未満の硫酸塩灰分および少なくとも 7 mg KOH / g の TBN を有する、方法をさらに提供する。

【0037】

一実施形態では、本開示技術は、内燃機関において、潤滑組成物中に 1, 3 - ジオキサン - 4, 6 - ジオン化合物と塩基性アミン化合物との混合物を使用して、シール適合性 (通常、エラストマーシールの悪化を引き起こさない) を改善することを提供する。改善は、例えば、Mercedes Benz により供給された規格書 MB DBL 6674 FKM におけるシール適合性を評価することによって測定することができる。

20

本発明の実施形態において、例えば以下の項目が提供される。

(項目 1)

(a) 潤滑粘度の油、(b) 0.01 重量% ~ 5 重量% の 1, 3 - ジオキサン - 4, 6 - ジオン化合物、および (c) 0.1 重量% ~ 10 重量% の塩基性アミン化合物を含む潤滑組成物。

(項目 2)

(a) 潤滑粘度の油、(b) 0.01 重量% ~ 5 重量% の 1, 3 - ジオキサン - 4, 6 - ジオン化合物、および (c) 0.1 重量% ~ 10 重量% の芳香族塩基性アミン化合物またはそれらの混合物を含む潤滑組成物を含む、項目 1 に記載の潤滑組成物。

30

(項目 3)

前記塩基性アミン化合物が、通常、1000 g mol⁻¹ 未満、または 31 ~ 500 g mol⁻¹、または 150 ~ 450 g mol⁻¹ の分子量を有する、フェニレンジアミン、ジアリールアミンピリジンまたは置換ピリジン化合物から選択される、前記項目のいずれかに記載の潤滑組成物。

(項目 4)

(a) 潤滑粘度の油、(b) 0.01 重量% ~ 5 重量% の 1, 3 - ジオキサン - 4, 6 - ジオン化合物、および (c) 0.1 重量% ~ 10 重量% の塩基性アミン化合物を含む、前記項目のいずれかに記載の潤滑組成物であって、前記塩基性アミン化合物が、ジ - ノニルジフェニルアミンまたはノニルジフェニルアミンなどのジアリールアミンを含む、潤滑組成物。

40

(項目 5)

(a) 潤滑粘度の油、(b) 0.01 重量% ~ 5 重量% の 1, 3 - ジオキサン - 4, 6 - ジオン化合物、および (c) 0.1 重量% ~ 10 重量% の芳香族塩基性アミン化合物を含む潤滑組成物を含み、前記塩基性アミン化合物がフェニレンジアミンを含む、前記項目のいずれかに記載の潤滑組成物。

(項目 6)

(a) 潤滑粘度の油、(b) 0.01 重量% ~ 5 重量% の 1, 3 - ジオキサン - 4, 6 - ジオン化合物、および (c) ピリジンまたは置換ピリジン化合物から選択される、0.1 重量% ~ 10 重量% の芳香族塩基性アミン化合物を含む潤滑組成物を含む、前記項目の

50

いずれかに記載の潤滑組成物。

(項目7)

(a) 潤滑粘度の油、(b) 0.01重量%～5重量%の1,3-ジオキサン-4,6-ジオン化合物、および(c) 0.1重量%～10重量%の塩基性アミン化合物を含む潤滑組成物を含み、前記塩基性アミン化合物がN-ヒドロカルビル置換アミノエステル化合物を含む、前記項目のいずれかに記載の潤滑組成物。

(項目8)

ポリイソブチレンスクシンイミド分散剤をさらに含む、前記項目のいずれかに記載の潤滑組成物。

(項目9)

(a) 潤滑粘度の油、(b) 0.01重量%～5重量%の1,3-ジオキサン-4,6-ジオン化合物、および(c) 0.1重量%～10重量%の塩基性アミン化合物を含み、前記塩基性アミン化合物がポリイソブチレンスクシンイミド分散剤を含む、前記項目1から2のいずれかに記載の潤滑組成物。

(項目10)

前記1,3-ジオキサン-4,6-ジオンが、前記塩基性アミン化合物のTBNを低下させない、前記項目のいずれかに記載の潤滑組成物。

(項目11)

前記1,3-ジオキサン-4,6-ジオン化合物が、前記潤滑組成物中に、前記潤滑組成物の0.1重量%～5重量%、または0.3重量%～4重量%、または0.5重量%～3.5重量%、または1重量%～3重量%の範囲の量で存在する、前記項目のいずれかに記載の潤滑組成物。

(項目12)

前記1,3-ジオキサン-4,6-ジオン化合物が、前記潤滑組成物中に、前記潤滑組成物の0.5重量%～2重量%の範囲の量で存在する、前記項目のいずれかに記載の潤滑組成物。

(項目13)

前記塩基性アミン化合物が、前記潤滑組成物の0.3重量%～5重量%、または0.8重量%～4重量%、または1～3重量%で存在する、前記項目のいずれかに記載の潤滑組成物。

(項目14)

前記塩基性アミン化合物が、0.3重量%～5重量%で存在し、前記1,3-ジオキサン-4,6-ジオン化合物が、0.3重量%～4重量%で存在する、前記項目のいずれかに記載の潤滑組成物。

(項目15)

前記塩基性アミン化合物が、0.3重量%～5重量%で存在し、前記1,3-ジオキサン-4,6-ジオン化合物が、0.3重量%～4重量%で存在する、前記項目のいずれかに記載の潤滑組成物。

(項目16)

前記塩基性アミン化合物が、1重量%～3重量%で存在し、前記1,3-ジオキサン-4,6-ジオン化合物が、0.5重量%～2重量%で存在する、前記項目のいずれかに記載の潤滑組成物。

(項目17)

前記潤滑組成物が、ジアルキルジチオリン酸亜鉛をさらに含む、前記項目のいずれかに記載の潤滑組成物。

(項目18)

前記潤滑組成物が、ポリイソブチレンスクシンイミド分散剤およびジアルキルジチオリン酸亜鉛をさらに含む、前記項目1から15のいずれかに記載の潤滑組成物。

(項目19)

前記潤滑組成物が、ポリイソブチレンスクシンイミド分散剤、ジアリールアミンおよび

10

20

30

40

50

ジアルキルジチオリン酸亜鉛をさらに含む、前記項目のいずれかに記載の潤滑組成物。

(項目 20)

過塩基性金属含有清浄剤またはその混合物をさらに含む、前記項目のいずれかに記載の潤滑組成物。

(項目 21)

前記過塩基性金属含有清浄剤が、硫黄不含フェネート、硫黄含有フェネート、スルホネート、サリキサレート、サリチレート、カルボキシレートおよびそれらの混合物、またはそれらのホウ酸化等価物から選択される、項目 18 に記載の潤滑組成物。

(項目 22)

前記過塩基性金属含有清浄剤である過塩基性スルホネート清浄剤が、過塩基性スルホン酸カルシウムを含み、通常、スルホン酸カルシウム清浄剤が 18 ~ 40 の金属比、および 300 ~ 500 または 325 ~ 425 の TBN を有する、前記項目 18 から 19 のいずれかに記載の潤滑組成物。

(項目 23)

過塩基性清浄剤が、0 重量% ~ 10 重量%、または 0.1 重量% ~ 10 重量%、または 0.2 重量% ~ 8 重量%、または 0.2 重量% ~ 3 重量% で存在する、前記項目 18 から 19 のいずれかに記載の潤滑組成物。

(項目 24)

0.01 重量% ~ 5 重量% の 1, 3 - ジオキサン - 4, 6 - ジオン化合物、および 0.1 重量% ~ 10 重量% の塩基性アミン化合物

0.1 重量% ~ 6 重量%、または 0.4 重量% ~ 3 重量% の、硫黄不含のカルシウムもしくはマグネシウムフェネート、硫黄を含有するカルシウムもしくはマグネシウムフェネート、またはスルホン酸カルシウムもしくはスルホン酸マグネシウムから選択される、過塩基性清浄剤、および

0.5 重量% ~ 10 重量%、または 1.2 重量% ~ 6 重量% のポリイソブチレンスクシンイミドであって、前記ポリイソブチレンスクシンイミドのポリイソブチレンが 550 ~ 3000、または 1550 ~ 2550、または 1950 ~ 2250 の数平均分子量を有する、ポリイソブチレンスクシンイミド

を含む、前記項目 1 から 21 のいずれかに記載の潤滑組成物。

(項目 25)

0.5 重量% ~ 2 重量% の 1, 3 - ジオキサン - 4, 6 - ジオン化合物、および 1 重量% ~ 3 重量% の塩基性アミン化合物

0.1 重量% ~ 6 重量%、または 0.4 重量% ~ 3 重量% の、硫黄不含のカルシウムもしくはマグネシウムフェネート、硫黄を含有するカルシウムもしくはマグネシウムフェネート、またはスルホン酸カルシウムもしくはスルホン酸マグネシウムから選択される、過塩基性清浄剤、および

0.5 重量% ~ 10 重量%、または 1.2 重量% ~ 6 重量% のポリイソブチレンスクシンイミドであって、前記ポリイソブチレンスクシンイミドのポリイソブチレンが、550 ~ 3000 または 1550 ~ 2550 または 1950 ~ 2250 の数平均分子量を有する、ポリイソブチレンスクシンイミド、および

0 ppm ~ 900 ppm、または 100 ppm ~ 800 ppm、または 200 ~ 500 ppm のリンを送達する量で存在している、ジアルキルジチオリン酸亜鉛を含む、前記項目 1 から 21 のいずれかに記載の潤滑組成物。

(項目 26)

前記潤滑組成物が、(i) 0.5 重量% またはそれ未満の硫黄含量、(ii) 0.1 重量% またはそれ未満のリン含量、および (iii) 0.5 重量% ~ 1.5 重量% またはそれ未満の硫酸塩灰分含量を有するものとして特徴づけられる、前記項目のいずれかに記載の潤滑組成物。

(項目 27)

前記潤滑組成物が、XW - Y の SAE 粘度グレードを有し、式中、X は、0、5、10

10

20

30

40

50

または 15 とすることができ、Y は、16、20、30 または 40 とすることができる、
前記項目のいずれかに記載の潤滑組成物。

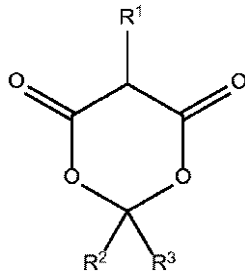
(項目 28)

前記潤滑粘度の油が、API のグループ I、II、III、IV、V またはそれらの混合物、通常、API のグループ I、II、III、IV またはそれらの混合物を有する、
前記項目のいずれかに記載の潤滑組成物。

(項目 29)

前記 1, 3 - ジオキサン - 4, 6 - ジオン化合物が、以下の式：

【化 12】



10

(式中、R¹ は、水素、または 1 ~ 4 個の炭素原子のヒドロカルビル基とすることができ、
R² および R³ は、独立して、水素、または 1 ~ 4 個の炭素原子のヒドロカルビル基で
ある)

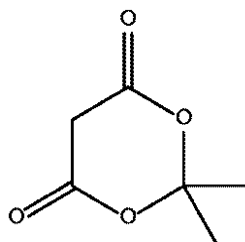
20

によって表すことができる、前記項目のいずれかに記載の潤滑組成物。

(項目 30)

前記 1, 3 - ジオキサン - 4, 6 - ジオン化合物が、以下の式：

【化 13】



30

によって表すことができる、前記項目のいずれかに記載の潤滑組成物。

(項目 31)

内燃機関に、前記項目 1 から 28 のいずれかに記載の潤滑組成物を供給することを含む、
内燃機関を潤滑する方法。

(項目 32)

前記内燃機関が、シリンダーボア、シリンダーブロックまたはピストンリングに鋼製表面を有する、項目 29 に記載の方法。

40

(項目 33)

前記内燃機関が火花点火または圧縮点火である、前記方法項目のいずれかに記載の方法。

(項目 34)

内燃機関において、シール適合性（通常、エラストマーシールの悪化を引き起こさない）
を改善するための、前記項目 1 から 28 のいずれかに記載の潤滑組成物中での 1, 3 -
ジオキサン - 4, 6 - ジオン化合物と塩基性アミン化合物との混合物の使用。

(項目 35)

TBN が、ASTM D2896 に準拠して測定される、前記項目のいずれかに記載の
潤滑組成物。

50

【発明を実施するための形態】

【0038】

本開示技術の詳細な説明

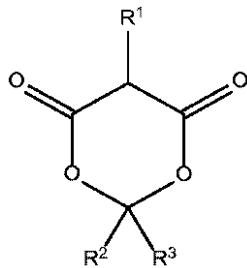
本開示技術は、潤滑剤組成物、機械装置を潤滑する方法、および上で開示された使用を提供する。

ジオキサン - ジオン化合物

【0039】

一実施形態では、1, 3 - ジオキサン - 4, 6 - ジオン化合物は、以下の式：

【化1】



10

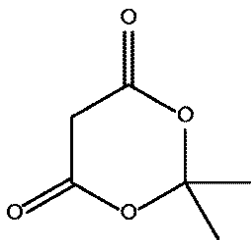
(式中、 R^1 は、水素、または1～12個の炭素原子もしくは1～8個の炭素原子もしくは1～4個の炭素原子のヒドロカルビル基とすることができ、 R^2 および R^3 は、独立して、水素、または1～20個の炭素原子もしくは1～12個の炭素原子もしくは1～8個の炭素原子もしくは1～4個の炭素原子のヒドロカルビル基である) によって表すことができる。

20

【0040】

一実施形態では、1, 3 - ジオキサン - 4, 6 - ジオン化合物は、マロン酸の環式イソプロピリデンエステルおよびシクロ(cycl) - イソプロピリデンマロネートとも称される、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ジオキサン - 4, 6 - ジオンとすることができ、一実施形態では、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ジオキサン - 4, 6 - ジオンは、以下の式：

【化2】



30

によって表すことができる。

【0041】

ある特定の実施形態では、1, 3 - ジオキサン - 4, 6 - ジオン化合物は、潤滑組成物中に、潤滑組成物の0.1重量%～5重量%、または0.3重量%～4重量%、または0.5重量%～3.5重量%、または1重量%～3重量%、または0.5重量%～2重量%の量で存在することができる。

40

塩基性アミン化合物

【0042】

本潤滑組成物には、少なくとも1種の塩基性アミン化合物も含まれるであろう。アミン化合物は、金属不含添加物である。金属不含添加物は、ASTM D874の条件にさらされた場合、いかなる硫酸塩灰分も通常、生成しないので、無灰(または、灰分不含)添加物と称することもできる。添加物は、金属内容物を潤滑組成物にもたらさない場合、「金属不含」と称される。金属不含塩基性アミン化合物は、窒素含有添加物、または少なくとも50mg KOH/g、もしくは、代替として少なくとも70mg KOH/gの全塩基価を有するTBNブースター(本明細書では常に、ニートな化学物質基準に基づいて

50

表現されており、すなわち、慣用的に存在している希釈油を含まない)を含む。ある特定の
の実施形態では、塩基性アミン化合物は、50～250mg KOH/g、または70～
200mg KOH/g、または95～170mg KOH/gのTBNを有することができる。

【0043】

ある特定の実施形態では、塩基性アミン化合物は、脂肪族アミン化合物もしくは芳香族
アミン化合物、またはそれらの混合物とすることができる。脂肪族または芳香族アミン化
合物は、塩基性窒素(すなわち、アミノ態窒素)が直接結合している、ヒドロカルビル基
を記載することが意図されている。脂肪族アミンは、分子中のどこかに芳香族部位を含有
することができ、同様に、芳香族アミンは、何らかの脂肪族含有物を含んでもよいことが
認識される。

10

【0044】

本開示技術のアミン化合物は、窒素含有分散剤を含むことができる。これは、この材料
が、極性の窒素含有「頭部」および非極性の炭化水素系「尾部」である、分散剤の構造を
形式的に有しているからである。分散剤として最も効果的に機能するために、すなわち、
最も効果的に、潤滑組成物内に燃焼生成物または他の汚染物質を分散させる一助となるた
めには、頭部と尾部の性質および鎖長を適切に決定してバランスをとることが通常、望ま
しいであろう。しかし、本開示技術では、問題となる材料は、必ずしも常に、最大の分散
性をもたらすよう設計されている必要はない。すなわち、それらはまた、本配合物にさら
なる塩基性をもたらすよう、主に設計され得(ASTM D2896によって測定される
、全塩基価であるTBNとして測定される)、こうした材料は、次に、TBNブースター
として同等に記載することができる。こうした材料はすべて、本開示技術のこうしたコン
ポーネントの範囲内に含まれることが意図されており、本明細書では、「高TBN分散剤
」と言う場合、そのように理解されるべきである。分散剤は、本明細書において、以下に
より詳細に記載されている。

20

【0045】

ある特定の実施形態では、塩基性アミン化合物は、スクシンイミド分散剤とすることが
できる。スクシンイミド分散剤は、脂肪族ポリアミンまたはそれらの混合物から誘導する
ことができる。脂肪族ポリアミンは、エチレンポリアミン、プロピレンポリアミン、ブチ
レンポリアミンまたはそれらの混合物などの脂肪族ポリアミンとすることができる。一実
施形態では、脂肪族ポリアミンは、エチレンポリアミンとすることができる。一実施形態
では、脂肪族ポリアミンは、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテ
トラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレン-ヘキサミン、ポリアミンスチル
ボトム(still bottom)およびそれらの混合物から選択することができる。

30

【0046】

分散剤は、N-置換長鎖アルケニルスクシンイミドとすることができる。N-置換長鎖
アルケニルスクシンイミドの一例は、ポリイソブチレンスクシンイミドである。通常、ポ
リイソブチレン無水コハク酸が誘導されるポリイソブチレンは、350～5000または
550～3000または750～2500の数平均分子量を有する。高TBN窒素含有分
散剤は、特に、スクシンイミド分散剤である場合、1.6:1を超えるN:CO比を有す
ることができる。すなわち、分散剤中の各カルボニル基に対して、分散剤中に1.6個超
の窒素原子(特に、アミドまたはイミド官能基に関連する窒素原子)が存在し得る。好適
なN:CO比には、1.6:1～2.2:1または1.7:1～2.1:1または約1.
8:1が含まれる。

40

【0047】

ある特定の実施形態では、潤滑組成物にTBNをもたらす塩基性アミン化合物は、窒素
含有分散剤以外である。

【0048】

ある特定の実施形態では、塩基性アミン化合物は、脂肪族ヒドロカルビルアミン化合物
とすることができる。脂肪族ヒドロカルビルアミンは、第一級アミン、第二級アミン、第

50

三級アミンまたはそれらの混合物とすることができる。適切な第一級アミンの例には、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、オクチルアミンおよびドデシルアミン、ならびにn-オクチルアミン、n-デシルアミン、n-ドデシルアミン、n-テトラデシルアミン、n-ヘキサデシルアミン、n-オクタデシルアミンおよびオレイルアミン(oleyamine)などの脂肪アミンが含まれる。

【0049】

適切な第二級アミンの例には、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、メチルエチルアミン、エチルブチルアミン、ビス(2-エチルヘキシル)アミン、N-メチル-1-アミノ-シクロヘキサン、およびエチルアミルアミンが含まれる。第二級アミンは、ピペリジン、ピペラジンおよびモルホリンなどの環式アミンとすることができる。第三級アミンの例には、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-デシルアミン、トリ-ラウリルアミン、トリ-ヘキサデシルアミン、トリス(2-エチルヘキシル)アミンおよびジメチル-オレイルアミンが含まれる。

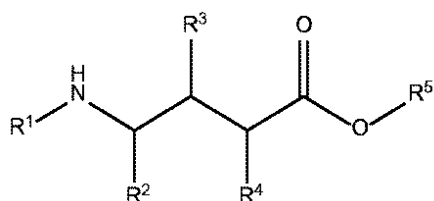
【0050】

ある特定の実施形態では、塩基性アミン化合物は、N-ヒドロカルビル置換アミノエステル化合物またはそれらの混合物とすることができる。アミノエステルは、N-ヒドロカルビル置換ガンマ-アミノエステル、N-ヒドロカルビルベータ-アミノエステルまたはN-ヒドロカルビルデルタ-アミノエステルを含むことができる。エステル官能基は、1~約30個の炭素原子を有する、ヒドロカルビル基である、アルコールから誘導される基を含むことができる。一実施形態では、アミノエステルは、ヒドロカルビル基の1位または2位で分岐している、少なくとも3個の炭素原子のヒドロカルビル基を含む、N-ヒドロカルビル置換基を有することができるが、ただし、エステルまたはチオエステルが、メチルエステルまたはメチルチオエステルである場合、ヒドロカルビル基は、1位に分岐を有していおり、さらにヒドロカルビル基は、N-ヒドロカルビル-置換アミノエステルの第三級基ではない。

【0051】

置換 - アミノエステルは、一般に、以下の式：

【化3】



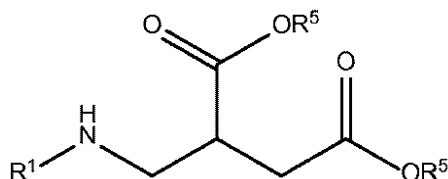
(式中、R¹は、1~32個の炭素原子、または3~24個の炭素原子、または5~14個の炭素原子を含有する分岐状または直鎖ヒドロカルビル置換基とすることができ、R²およびR³は、水素、または1~8個の炭素原子のヒドロカルビル基とすることができ、R⁴は、水素、1~8個の炭素原子のヒドロカルビル基、または-CH₂CO₂R⁵とすることができ、R⁵は、1~24個の炭素原子のヒドロカルビル基またはアルキレンポリエーテル基とすることができる)によって表される材料として図示することができる。一実施形態では、R¹は、ヒドロカルビル基の1位または2位で分岐している、少なくとも3個の炭素原子のヒドロカルビル基とすることができる。

【0052】

ある特定の実施形態では、 - アミノエステル化合物は、 位、 位または 位(カルボン酸部位に対して)において、さらなる置換基または基を有してもよい。一実施形態では、こうした置換基は存在しない。別の実施形態では、 位(すなわち、上記の式中のR³)において置換基が存在していてもよく、この置換基は、1~8個の炭素原子のヒドロカルビル基、または-C(=O)-R⁶によって表される基とすることができ、ここでR⁶は、水素、アルキル基または-X'-R⁷とすることができ、X'はOまたはSとする

ことができ、 R^7 は、1～24個の炭素原子のヒドロカルビル基とすることができる。 R^3 が $-C(=O)-R^6$ の場合、この構造は、

【化4】



(式中、 R^1 は、1～32個の炭素原子、または3～24個の炭素原子、または5～14個の炭素原子を含有する分岐状または直鎖ヒドロカルビル置換基とすることができ、 R^5 は、1～24個の炭素原子のヒドロカルビル基、またはアルキレンポリエーテル基とすることができる)によって表すことができる。一実施形態では、アミン窒素上のヒドロカルビル置換基 R^1 は、ヒドロカルビル鎖の1位または2位(すなわち、または)で分岐している、少なくとも3個の炭素原子のヒドロカルビル基を含むことができる。

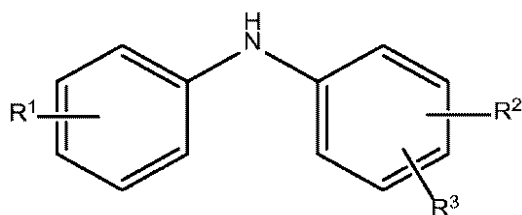
【0053】

ある特定の実施形態では、塩基性アミン化合物は芳香族アミン化合物とすることができる。芳香族アミンは、塩基性窒素が、さらに置換されていてもよい少なくとも1つの芳香族(すなわちアリール)基に直接、結合しているよう特徴づけることができる。芳香族アミンは、第一級アミン、第二級アミン、第三級アミンまたはそれらの混合物とすることができ、この場合、ヒドロカルビル基の少なくとも1つはアリール基である。適切な第一級芳香族アミンの例には、アニリン、アントラニル酸デシルエステル(すなわち、アントラニル酸デシル)およびp-エトキシアニリン(すなわち、p-フェネチジン)が含まれる。適切な第二級芳香族アミンの例には、ジフェニルアミン、アルキル化ジフェニルアミン、フェニル-ナフチルアミン、アルキル化フェニル-ナフチルアミン、N-メチルアニリン、およびN-エチルアニリンが含まれる。

【0054】

芳香族アミンは、以下の式

【化5】

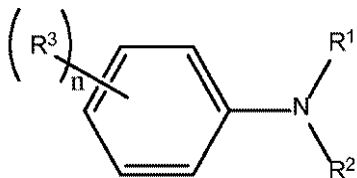


(式中、 R^1 は、水素、または1～12個の炭素原子のヒドロカルビル基であり、 R^2 および R^3 は、独立して、水素、もしくは1～12個の炭素原子のヒドロカルビル基であるか、または、 R^2 および R^3 は一緒になって、5個もしくは6個の炭素原子を含有する、飽和もしくは不飽和ヒドロカルビル環を形成していてもよい)によって表されるジアリールアミン化合物とすることができる。一実施形態では、 R^1 、 R^2 および R^3 の少なくとも1つは、6～12個の炭素原子、または8個の炭素原子、または9個の炭素原子のアルキル基である。

【0055】

ある特定の実施形態では、芳香族塩基性アミン化合物は、以下の式

【化 6】

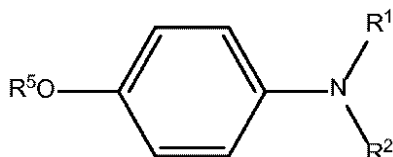


(式中、 R^1 および R^2 は、独立して、水素、1～18個の炭素原子の直鎖または分岐状ヒドロカルビル基、 $-(CHR_4CHR_4-O)_m-H$ などの(ポリ)アルコキシレート基(m は、整数1～12であり、 R^4 はそれぞれ、独立して、水素、もしくは1～4個の炭素原子のヒドロカルビル基、それらの混合物であるか、または一緒になって5員環もしくは6員環を形成する)であり、 n は、整数0～3であり、 R^3 は、1～18個の炭素原子の直鎖または分岐状ヒドロカルビル基、 $-OR^5$ 、 $-C(O)XR^6$ 、 $-NR^1R^2$ またはそれらの混合物であり、 R^5 は、1～12個の炭素原子の直鎖または分岐状ヒドロカルビル基であり、 X は、酸素($-O-$)、硫黄($-S-$)または $-NR^7-$ であり、 R^6 は、1～24個の炭素原子の直鎖または分岐状ヒドロカルビル基であり、 R^7 は、水素、または1～24個の炭素原子のヒドロカルビル基である)によって表すことができる。

【0056】

芳香族塩基性アミンは、以下の式

【化 7】

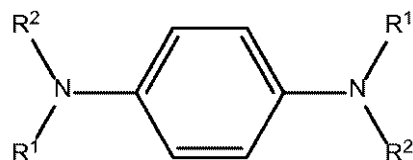


(式中、 R^1 および R^2 は、独立して、水素、1～18個の炭素原子の直鎖または分岐状ヒドロカルビル基、 $-(CHR_4CHR_4-O)_m-H$ などの(ポリ)アルコキシレート基(m は、整数1～12であり、 R^4 はそれぞれ、独立して、水素、もしくは1～4個の炭素原子のヒドロカルビル基、それらの混合物であるか、または一緒になって5員環もしくは6員環を形成する)であり、 R^5 は、1～12個の炭素原子の直鎖または分岐状ヒドロカルビル基である)によって表すことができる。この式により表される芳香族アミンの例には、 N,N -ジヘキシル- p -フェネチジン、 N,N -ジ(2-エチルヘキシル)- p -フェネチジン、および p -アニシジン、 N,N -ジ(2-エチルヘキシル)- p -アニシジンが含まれる。

【0057】

芳香族塩基性アミンは、以下の式

【化 8】

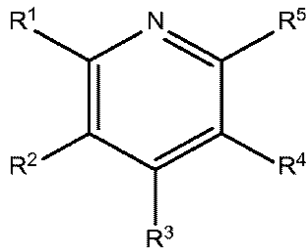


(式中、 R^1 および R^2 は、独立して、水素、1～18個の炭素原子の直鎖または分岐状ヒドロカルビル基、 $-(CHR_4CHR_4-O)_m-H$ などの(ポリ)アルコキシレート基(m は、整数1～12であり、 R^4 はそれぞれ、独立して、水素、もしくは1～4個の炭素原子のヒドロカルビル基、それらの混合物であるか、または一緒になって5員環もしくは6員環を形成する)である)によって表すことができる。上記の式により表すことができる塩基性芳香族アミンの例には、 p -フェニレンジアミン、 N -フェニル- p -フェニレンジアミン、および N -アルキル- N' -フェニルフェニレンジアミンが含まれ、この場合、アルキル基は、 C_6 アルキル鎖と C_7 アルキル鎖との混合物である。

【 0 0 5 8 】

ある特定の実施形態では、芳香族塩基性アミン化合物は、ピリジンまたは置換ピリジン化合物とすることができる。ピリジン化合物は、以下の式

【 化 9 】



10

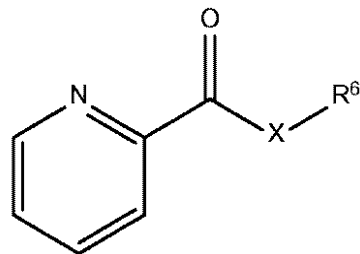
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、独立して、水素、1～24個の炭素原子のヒドロカルビル基または $-C(=O)XR^6$ (X は、酸素($-O-$)、硫黄($-S-$)または窒素($-NR^7-$)とすることができ、 R^6 および R^7 は、1～24個の炭素原子の直鎖もしくは分岐状ヒドロカルビル基、または $-(CHR^8CHR^8O)_m-H$ などの(ポリ)アルコキシレート基(m は、整数1～12である)である)によって表すことができる。

【 0 0 5 9 】

一実施形態では、ピリジン化合物は、1つまたは複数のアシル基により置換されていてよく、これらのアシル基は、エステル、チオエステルまたはアミド基の形態をとってもよい。アシル化ピリジン化合物は、以下の式

20

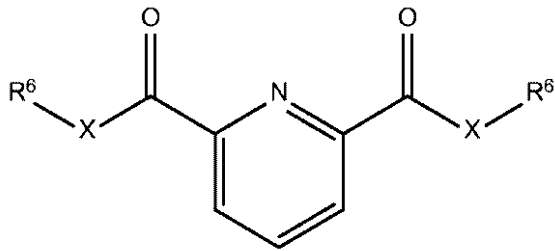
【 化 1 0 】



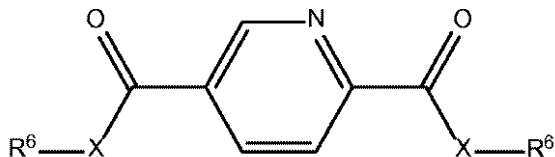
(式中、 X は、酸素($-O-$)、硫黄($-S-$)または窒素($-NR^7-$)とすることができ、 R^6 および R^7 は、1～24個の炭素原子の直鎖もしくは分岐状ヒドロカルビル基、4～18個の炭素原子のヒドロカルビル基、6～15個の炭素原子のヒドロカルビル基、または $-(CHR^8CHR^8O)_m-H$ などの(ポリ)アルコキシレート基(m は、整数1～12である)である)によって表すことができる。一実施形態では、アシル化ピリジン化合物は、2つまたはそれ超のアシル基を有してもよい。2つまたはそれ超のアシル基により置換されているピリジン化合物は、以下の式

30

【化 1 1】



または



(式中、Xは、酸素(- O -)、硫黄(- S -)または窒素(- N R⁷ -)とすることができ、R⁶およびR⁷は、1～24個の炭素原子の直鎖もしくは分岐状ヒドロカルビル基、4～18個の炭素原子のヒドロカルビル基、6～15個の炭素原子のヒドロカルビル基、または - (C H R⁸ C H R⁸ O)_m - Hなどの(ポリ)アルコキシレート基(mは、整数1～12である)である)によって表すことができる。

【0060】

潤滑組成物中の塩基性アミン化合物の量は、0.3重量%～5重量%(または0.8重量%～4重量%、または1重量%～3重量%)とすることができる。材料はまた、濃縮物中で単独で、または他の添加物とより少ない量の油と一緒に存在してもよい。濃縮物では、材料の量は、上記の濃度量の2～10倍とすることができる。潤滑組成物では、その量は、本潤滑組成物に少なくとも0.3、0.5、0.7または1.0のTBNをもたらすのに好適であることができ、一部の実施形態では、最大5または4または3のTBNをもたらすのに好適であることができる。例えば、塩基性アミン化合物は、潤滑組成物に、0.3～5、または0.5～4、または0.7～3、または1～3のTBNをもたらすことができる。

潤滑粘度の油

【0061】

本潤滑組成物は、潤滑粘度の油を含む。こうした油には、天然および合成油、水素化分解、水素化、および水素化仕上げに由来する油、未精製油、精製油および再精製油、ならびにそれらの混合物が含まれる。

【0062】

未精製油は、一般に、さらなる精製処理のない(または、少しだけ精製処理される)、天然または合成源から直接、得られたものである。

【0063】

精製油は、未精製油が1つまたは複数の精製ステップでさらに処理されて、1つまたは複数の特性が改善されていることを除くと、未精製油と類似している。精製技法は当技術分野で公知であり、溶媒抽出、二次蒸留、酸または塩基抽出、ろ過、パーコレーション(percolation)などを含む。

【0064】

再精製油は、再生油または再処理油としても公知であり、精製油を得るために使用される方法と類似した方法によって得られ、多くの場合、使用した添加物および油の分解生成物の除去を目的とする技法によりさらに処理される。

【0065】

本開示技術の潤滑剤を作製する際に有用な天然油には、動物油、植物油(例えば、ヒマシ油)、液状石油などの無機潤滑油、およびパラフィンタイプ、ナフテンタイプもしくはは

10

20

30

40

50

パラフィンとナフテンとの混合タイプの溶媒処理もしくは酸処理された無機潤滑油、および石炭もしくはシェールに由来する油、またはそれらの混合物が挙げられる。

【0066】

合成潤滑油は有用であり、重合および混合重合 (interpolymerised) 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) などの炭化水素油; ポリ (1 - ヘキセン)、ポリ (1 - オクテン)、ポリ (1 - デセン) およびそれらの混合物; アルキル - ベンゼン (例えば、ドデシルベンゼン、テトラデシルベンゼン、ジノニルベンゼン、ジ - (2 - エチルヘキシル) - ベンゼン); ポリフェニル (例えば、ビフェニル、ターフェニル、アルキル化ポリフェニル); ジフェニルアルカン、アルキル化ジフェニルアルカン、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、ならびにそれらの誘導体、類似体および同族体、またはそれらの混合物が含まれる。

10

【0067】

他の合成潤滑油には、ポリオールエステル (Priolube (登録商標) 3970 など)、ジエステル、リン含有酸の液状エステル (例えば、リン酸トリクレシル、リン酸トリオクチルおよびデカンホスホン酸のジエチルエステル)、またはポリマー状テトラヒドロフランが含まれる。合成油は、フィッシャートロプシュ反応によって製造することができる。通常、水素異性化フィッシャー - トロプシュ炭化水素またはワックスとすることができる。一実施形態では、油は、フィッシャー - トロプシュガスツリーキッド合成手順、および他のガスツリーキッド油により調製することができる。

20

【0068】

潤滑粘度の油はまた、米国石油協会 (API) 基油互換可能指針 (American Petroleum Institute (API) Base Oil Interchangeability Guidelines) において指定されている通りに定義されてもよい。5種の基油のグループは、以下の通りである: グループ I (硫黄含量 > 0.03 重量%、および / または < 90 重量%飽和度、粘度指数 $80 \sim 120$); グループ II (硫黄含量 0.03 重量%、および 90 重量%飽和度、粘度指数 $80 \sim 120$); グループ III (硫黄含量 0.03 重量%、および 90 重量%飽和度、粘度指数 120); グループ IV (すべてがポリアルファオレフィン (PAO) である); およびグループ V (グループ I、II、III または IV に含まれない他のすべて)。潤滑粘度の油はまた、API のグループ II + 基油であってもよく、この用語は、SAE の出版物である「Design Practice: Passenger Car Automatic Transmissions」、第4版、AE - 29、2012年、12~9頁、および米国特許第8,216,448号の第1欄、57行目において記載されている通り、粘度指数が110超またはそれに等しく、かつ120未満を有するグループ II の基油を指す。

30

【0069】

潤滑粘度の油は、API のグループ IV の油、またはそれらの混合物、すなわちポリアルファオレフィンであってもよい。ポリアルファオレフィンは、メタロセンを触媒とする方法により、または非メタロセン法から調製することができる。

【0070】

潤滑粘度の油は、API のグループ I、グループ II、グループ III、グループ IV、グループ V の油、またはそれらの混合物を含む。

40

【0071】

多くの場合、潤滑粘度の油は、API のグループ I、グループ II、グループ II +、グループ III、グループ IV の油、またはそれらの混合物である。あるいは、潤滑粘度の油は、API のグループ II、グループ II +、グループ III もしくはグループ IV の油、またはそれらの混合物であることが多い。あるいは、潤滑粘度の油は、API のグループ II、グループ II +、グループ III の油、またはそれらの混合物であることが多い。

【0072】

存在する潤滑粘度の油の量は、通常、本明細書の上に記載されている添加物および他の

50

性能添加物の量の合計を、100重量%から減算した後の残りである。

【0073】

潤滑組成物は、濃縮物および/または完全に配合されている潤滑剤の形態であってもよい。本開示技術の潤滑組成物が、濃縮物の形態（これは、さらなる油と一緒にされて、全体がまたは一部が仕上げられた潤滑剤を形成していてもよい）にある場合、本開示技術のコンポーネントと潤滑粘度の油および/または希釈油との比には、重量基準で1:99~99:1または重量基準で80:20~10:90の範囲が含まれる。

他の性能添加物

【0074】

潤滑組成物は、場合により、他の性能添加物（本明細書の以下に記載されている）の存在下で、潤滑粘度の油に、本明細書に記載されている方法の生成物を添加することにより調製することができる。

10

【0075】

本開示技術の潤滑組成物は、場合により、他の性能添加物を含む。他の性能添加物には、金属不活性化剤、粘度調整剤、清浄剤、摩擦調整剤、摩耗防止剤、腐食防止剤、分散剤、極圧剤、酸化防止剤、発泡防止剤、抗乳化剤、流動点降下剤、シール膨潤剤（本開示技術のそれとは異なる）、およびそれらの混合物のうちの少なくとも1つが含まれる。通常、完全に配合されている潤滑油は、これらの性能添加物のうちの1つまたは複数を含むであろう。

【0076】

20

一実施形態では、本開示技術は、過塩基性金属含有清浄剤またはその混合物をさらに含む、潤滑組成物を提供する。

【0077】

過塩基性清浄剤は当技術分野で公知である。他には、過塩基性塩または超塩基化塩とも呼ばれる過塩基性材料は、一般に、金属と、金属と反応した特定の酸性有機化合物との化学量論に従えば、中和するために存在しているものが過剰である、金属含量によって特徴づけられる、単一相の均一な系である。過塩基性材料は、酸性材料（通常、無機酸または低級カルボン酸、通常、二酸化炭素）を、酸性有機化合物、前記酸性有機材料用の、少なくとも1種の不活性有機溶媒（鉱物油、ナフサ、トルエン、キシレンなど）を含む反応媒体、化学量論過剰量の金属塩基、および塩化カルシウム、酢酸、フェノールまたはアルコールなどの促進剤を含む混合物と反応させることにより調製される。この酸性有機材料は、通常、油へのある程度の溶解度をもたらすのに十分な数の炭素原子を有しているであろう。（化学量論的に）「過剰な」金属の量は、金属比で一般に表現される。用語「金属比」とは、金属の総当量と酸性有機化合物の当量との比である。中性の金属塩は、金属比1を有する。通常の塩中に存在している金属の4.5倍の金属を有する塩は、3.5当量の金属過剰、または4.5の比を有することになる。用語「金属比」はまた、「Chemistry and Technology of Lubricants」と題する標準教科書の第3版、R.M.MortierおよびS.T.Orszulik編集、著作権2010年、219頁、小見出し7.25にも説明されている。

30

【0078】

40

過塩基性金属含有清浄剤は、硫黄不含フェネート、硫黄含有フェネート、スルホネート、サリキサレート、サリチレート、カルボキシレート、およびそれらの混合物、またはそれらのホウ酸化等価物から選択することができる。過塩基性清浄剤は、ホウ酸などのホウ素化剤によりホウ酸化されていてもよい。

【0079】

過塩基性清浄剤は、硫黄不含フェネート、硫黄含有フェネート、スルホネートまたはそれらの混合物とすることができる。

【0080】

潤滑剤は、0.01重量%~0.9重量%、または0.05重量%~0.8重量%、または0.1重量%~0.7重量%、または0.2重量%~0.6重量%で存在している過

50

塩基性スルホネート清浄剤をさらに含んでもよい。

【 0 0 8 1 】

過塩基性スルホネート清浄剤は、12対20未満、または12対18、または20対30、または22対25の金属比を有することができる。

【 0 0 8 2 】

潤滑剤組成物は、過塩基性スルホネートに加えて、1種または複数の清浄剤も含むことができる。

【 0 0 8 3 】

過塩基性スルホネートは、通常、250～600、または300～500（油不含基準）の全塩基価を有する。過塩基性清浄剤は当技術分野で公知である。一実施形態では、スルホネート清浄剤は、米国特許出願第2005/065045号（および、米国特許第7,407,919号として付与されている）の段落[0026]～[0037]に記載されている、少なくとも8の金属比を有する、主に直鎖のアルキルベンゼンスルホネート清浄剤とすることができる。直鎖アルキルベンゼンは、通常、2位、3位もしくは4位、またはそれらの混合物で、その直鎖のいずれかに結合されているベンゼン環を有していてもよい。主に直鎖のアルキルベンゼンスルホネート清浄剤は、特に、燃料経済性の改善を支援するのに有用となり得る。一実施形態では、スルホネート清浄剤は、米国特許出願第2008/0119378号の段落[0046]～[0053]に開示されている、1種または複数の油性アルキルトルエンスルホネート化合物の金属塩とすることができる。

【 0 0 8 4 】

一実施形態では、過塩基性スルホネート清浄剤は、過塩基性スルホン酸カルシウムを含む。スルホン酸カルシウム清浄剤は、18対40の金属比、および300～500、または325～425のTBNを有することができる。

【 0 0 8 5 】

他の清浄剤は金属含有清浄剤の金属を有していてもよく、例えば、米国特許第6,429,178号、同第6,429,179号、同第6,153,565号および同第6,281,179号に記載されている、フェネートおよび/またはスルホネートコンポーネント、例えば、フェネート/サリチレート、スルホネート/フェネート、スルホネート/サリチレート、スルホネート/フェネート/サリチレートを含めた、混合界面活性剤系により形成される、「ハイブリッド」清浄剤も含むことができる。例えば、ハイブリッドスルホネート/フェネート清浄剤が使用される場合、このハイブリッド清浄剤は、それぞれ同様の量のフェネートおよびスルホネートの石鹸を導入した、個々のフェネートおよびスルホネート清浄剤の量と当量であると見なされる。

【 0 0 8 6 】

他の清浄剤は、アルカリ金属、アルカリ土類金属または亜鉛対イオンを有していてもよい。一実施形態では、金属は、ナトリウム、カルシウム、バリウムまたはマグネシウムとすることができる。通常、他の清浄剤は、ナトリウム、カルシウムまたはマグネシウムを含有する清浄剤（通常、カルシウムまたはマグネシウムを含有する清浄剤）とすることができる。

【 0 0 8 7 】

他の清浄剤は、通常、フェネート、硫黄含有フェネート、サリキサレートおよびサリチレートの、ナトリウム塩、カルシウム塩またはマグネシウム塩の過塩基性清浄剤とすることができる。過塩基性フェネートおよびサリチレートは、通常、180～450のTBNの全塩基価（油不含基準）を有する。

【 0 0 8 8 】

フェネート清浄剤は、通常、p-ヒドロカルビルフェノールから誘導される。このタイプのアルキルフェノールは、硫黄と結合して過塩基性化されることができるか、アルデヒドと結合して過塩基性化されることができるか、またはカルボキシレート化されてサリチレート清浄剤を形成することができる。適切なアルキルフェノールには、プロピレンのオリゴマーによりアルキル化されているもの、すなわち、テトラプロペニルフェノール（す

10

20

30

40

50

なわち、p - ドデシルフェノールまたはPDDP) およびペンタプロペニルフェノールが含まれる。他の適切なアルキルフェノールには、アルファ - オレフィン、異性化アルファ - オレフィン、およびポリイソブチレンのようなポリオレフィンによりアルキル化されているものが含まれる。一実施形態では、本潤滑組成物は、0.2重量%未満、または0.1重量%未満、または0.05重量%未満でしかない、PDDPに由来するフェネート清浄剤を含む。一実施形態では、本潤滑剤組成物は、PDDPに由来しないフェネート清浄剤を含む。

【0089】

過塩基性清浄剤は、0重量% ~ 10重量%、または0.1重量% ~ 10重量%、または0.2重量% ~ 8重量%、または0.2重量% ~ 3重量%で存在することができる。例えば、大型車両用ディーゼルエンジンでは、清浄剤は、本潤滑剤組成物の2重量% ~ 3重量%で存在することができる。乗用車用エンジンでは、清浄剤は、本潤滑剤組成物の0.2重量% ~ 1重量%で存在することができる。一実施形態では、エンジン用潤滑剤組成物は、少なくとも3、または少なくとも8、または少なくとも15の金属比を有する、少なくとも1種の過塩基性清浄剤を含む。

【0090】

本潤滑組成物は、さらなる実施形態では、酸化防止剤を含み、この場合、酸化防止剤は、フェノール系もしくはアミン系の酸化防止剤またはそれらの混合物を含む。

【0091】

酸化防止剤には、ジアリールアミン、アルキル化ジアリールアミン、立体障害フェノール、またはそれらの混合物が含まれる。酸化防止剤は、存在する場合、潤滑組成物の0.1重量% ~ 3重量%、または0.5重量% ~ 2.75重量%、または1重量% ~ 2.5重量%で存在する。

【0092】

ジアリールアミンまたはアルキル化ジアリールアミンは、フェニル - ナフチルアミン(PANA)、アルキル化ジフェニルアミン、もしくはアルキル化フェニルナフチルアミンまたはそれらの混合物とすることができる。アルキル化ジフェニルアミンには、ジノニル化ジフェニルアミン、ノニルジフェニルアミン、オクチルジフェニルアミン、ジオクチル化ジフェニルアミン、ジ - デシル化ジフェニルアミン、デシルジフェニルアミンおよびそれらの混合物が含まれ得る。一実施形態では、ジフェニルアミンには、ノニルジフェニルアミン、ジノニルジフェニルアミン、オクチルジフェニルアミン、ジオクチルジフェニルアミンまたはそれらの混合物が含まれ得る。別の実施形態では、アルキル化ジフェニルアミンには、ノニルジフェニルアミンまたはジノニルジフェニルアミンが含まれ得る。アルキル化ジアリールアミンには、オクチルフェニルナフチルアミン(phenylnaphthylamine)、ジ - オクチルフェニルナフチルアミン、ノニルフェニルナフチルアミン、ジノニルフェニルナフチルアミン、デシルフェニルナフチルアミンまたはジ - デシルフェニルナフチルアミンが含まれ得る。

【0093】

立体障害フェノールの酸化防止剤は、多くの場合、立体的に障害のある基として、第二級ブチル基および/または第三級ブチル基を含有する。フェノール基は、ヒドロカルビル基(通常、直鎖もしくは分岐状アルキル)および/または第2の芳香族基に連結している架橋基によりさらに置換されていてもよい。適切な立体障害フェノールの酸化防止剤の例には、2,6 - ジ - tert - ブチルフェノール、4 - メチル - 2,6 - ジ - tert - ブチルフェノール、4 - エチル - 2,6 - ジ - tert - ブチルフェノール、4プロピル - 2,6 - ジ - tert - ブチルフェノールまたは4 - ブチル - 2,6 - ジ - tert - ブチルフェノールまたは4 - ドデシル - 2,6 - ジ - tert - ブチルフェノールが含まれる。一実施形態では、立体障害フェノールの酸化防止剤は、エステルであってもよく、例えば、CibaからのIrganox(商標) L - 135を含むことができる。適切なエステル含有立体障害フェノールの酸化防止剤の化学のより詳細な記載は、米国特許第6,559,105号に見いだされる。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 4 】

本潤滑組成物は、さらなる実施形態では、分散剤またはそれらの混合物を含むことができる。分散剤は、スクシンイミド分散剤、Mannich分散剤、スクシンアミド分散剤、ポリオレフィンコハク酸エステル、アミドもしくはエステル-アミド、またはそれらの混合物とすることができる。一実施形態では、分散剤は、単一分散剤として存在することができる。一実施形態では、分散剤は、2種または3種の異なる分散剤の混合物として存在してもよく、この場合、少なくとも1種は、スクシンイミド分散剤とすることができる。

【 0 0 9 5 】

スクシンイミド分散剤は、脂肪族ポリアミンまたはそれらの混合物から誘導することができる。脂肪族ポリアミンは、エチレンポリアミン、プロピレンポリアミン、ブチレンポリアミンまたはそれらの混合物などの脂肪族ポリアミンとすることができる。一実施形態では、脂肪族ポリアミンは、エチレンポリアミンとすることができる。一実施形態では、脂肪族ポリアミンは、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレン-ペンタミン、ペンタエチレン-ヘキサミン、ポリアミンスチルボトムおよびそれらの混合物から選択することができる。

10

【 0 0 9 6 】

一実施形態では、分散剤は、ポリオレフィンコハク酸のエステル、アミドまたはエステル-アミドとすることができる。例えば、ポリオレフィンコハク酸エステルは、ペンタエリスリトールのポリイソブチレンコハク酸エステルまたはその混合物とすることができる。ポリオレフィンコハク酸エステル-アミドは、アルコール（ペンタエリスリトールなど）と上記のようなポリアミンとが反応した、ポリイソブチレンコハク酸とすることができる。

20

【 0 0 9 7 】

分散剤は、N-置換長鎖アルケニルスクシンイミドとすることができる。N-置換長鎖アルケニルスクシンイミドの一例は、ポリイソブチレンスクシンイミドである。通常、ポリイソブチレン無水コハク酸が誘導されるポリイソブチレンは、350~5000または550~3000または750~2500の数平均分子量を有する。スクシンイミド分散剤およびその調製は、例えば米国特許第3,172,892号、同第3,219,666号、同第3,316,177号、同第3,340,281号、同第3,351,552号、同第3,381,022号、同第3,433,744号、同第3,444,170号、同第3,467,668号、同第3,501,405号、同第3,542,680号、同第3,576,743号、同第3,632,511号、同第4,234,435号、同第Re26,433号、および同第6,165,235号、同第7,238,650号ならびに欧州特許出願第0355895(A)号に開示されている。

30

【 0 0 9 8 】

分散剤は、様々な作用剤のいずれかとの反応による従来の方法によって後処理することもできる。これらの中には、ホウ素化合物（ホウ酸など）、ウレア、チオウレア、ジメルカプトチアジアゾール、二硫化炭素、アルデヒド、ケトン、テレフタル酸などのカルボン酸、炭化水素置換されている無水コハク酸、無水マレイン酸、ニトリル、エポキシド、およびリン化合物がある。一実施形態では、後処理された分散剤はホウ酸化されている。一実施形態では、後処理された分散剤は、ジメルカプトチアジアゾールと反応する。一実施形態では、後処理された分散剤は、リン酸または亜リン酸と反応する。一実施形態では、後処理された分散剤は、テレフタル酸およびホウ酸と反応する（米国特許出願第US2009/0054278号に記載されている）。

40

【 0 0 9 9 】

分散剤は、存在する場合、本潤滑組成物の0.01重量%~20重量%、または0.1重量%~15重量%、または0.1重量%~10重量%、または1重量%~6重量%、または1~3重量%で存在することができる。

【 0 1 0 0 】

50

一実施形態では、本明細書において開示されている潤滑組成物は、以前に開示されているスクシンイミド分散剤のうちの1つから選択されるスクシンイミド分散剤を含む無灰分散剤をさらに含み、この場合、このスクシンイミド分散剤は、少なくとも40mg KOH/gのTBNを有しており、前記分散剤は、本潤滑組成物の1.2重量%~5重量%、または1.8重量%~4.5重量%で存在する。

【0101】

スクシンイミド分散剤は、ポリイソブチレンスクシンイミドを含んでもよく、ここで、ポリイソブチレンスクシンイミドが誘導されるポリイソブチレンは、350~5000または750~2500の数平均分子量を有する。

【0102】

一実施形態では、摩擦調整剤は、アミンの長鎖脂肪酸誘導体、長鎖脂肪エステルまたは長鎖脂肪エポキシドの誘導体、脂肪イミダゾリン、アルキルリン酸のアミン塩、酒石酸脂肪アルキル、脂肪アルキル酒石酸イミド、脂肪アルキル酒石酸アミド、脂肪グリコレート、および脂肪グリコールアミドから選択することができる。摩擦調整剤は、本潤滑組成物の0重量%~6重量%、または0.01重量%~4重量%、または0.05重量%~2重量%、または0.1重量%~2重量%で存在することができる。

【0103】

本明細書で使用する場合、摩擦調整剤に関連した用語「脂肪アルキル」または「脂肪」は、10~22個の炭素原子を有する炭素鎖、通常、直鎖の炭素鎖を意味する。

【0104】

適切な摩擦調整剤の例には、アミンの長鎖脂肪酸誘導体、脂肪エステルもしくは脂肪エポキシド、カルボン酸とポリアルキレン-ポリアミンとの縮合生成物などの脂肪イミダゾリン、アルキルリン酸のアミン塩、酒石酸脂肪アルキル、脂肪アルキル酒石酸イミド、脂肪アルキル酒石酸アミド、脂肪ホスホネート、脂肪ホスファイト、ホウ酸化リン脂質、ホウ酸化脂肪エポキシド、グリセロールエステル、ホウ酸化グリセロールエステル、脂肪アミン、アルコキシ化脂肪アミン、ホウ酸化アルコキシ化脂肪アミン、ヒドロキシルおよびポリヒドロキシ脂肪アミン(第三級ヒドロキシ脂肪アミンを含む)、ヒドロキシアルキルアミド、脂肪酸の金属塩、アルキルサリチル酸の金属塩、脂肪オキサゾリン、脂肪エトキシ化アルコール、カルボン酸とポリアルキレンポリアミンとの縮合生成物、または脂肪カルボン酸とグアニジン、アミノグアニジン、ウレアもしくはチオウレアとの反応生成物、ならびにそれらの塩が含まれる。

【0105】

摩擦調整剤は、硫化脂肪化合物およびオレフィン、ジアルキルジチオリン酸モリブデン、ジチオカルバミン酸モリブデン、ポリオールヒマワリ油またはダイズ油モノエステル、および脂肪族カルボン酸などの材料も包含することができる。

【0106】

別の実施形態では、摩擦調整剤は、長鎖脂肪酸エステルとすることができる。別の実施形態では、長鎖脂肪酸エステルは、モノエステルとすることができ、別の実施形態では、長鎖脂肪酸エステルはトリグリセリドとすることができる。

【0107】

本潤滑組成物は、場合により、少なくとも1種の摩耗防止剤をさらに含む。適切な摩耗防止剤の例には、チタン化合物、酒石酸エステル、酒石酸イミド、リン化合物の油性のアミン塩、硫化オレフィン、ジヒドロカルビルジチオリン酸金属塩(ジアルキルジチオリン酸亜鉛など)、ホスファイト(ジブチルホスファイトなど)、ホスホネート、チオカルバメート含有化合物(チオカルバメートエステル、チオカルバメートアミド、チオカルバミン酸エーテル、アルキレン結合しているチオカルバメートおよびビス(S-アルキルジチオカルバミル)ジスルフィドなど)が含まれる。摩耗防止剤には、一実施形態では、国際公開第WO2006/044411号またはカナダ国特許第CA1183125号に開示されている、酒石酸エステルまたは酒石酸イミドが含まれ得る。酒石酸エステルまたは酒石酸イミドは、アルキル-エステル基を含んでもよく、ここでアルキル基の炭素原子の

10

20

30

40

50

合計は、少なくとも8である。摩耗防止剤には、一実施形態では、米国特許出願第20050198894号において開示されているようなクエン酸エステルが含まれ得る。

【0108】

別のクラスの添加物には、米国特許第7,727,943号および米国特許出願公開第2006/0014651号に開示されている油溶性チタン化合物が含まれる。油溶性チタン化合物は、摩耗防止剤、摩擦調整剤、酸化防止剤、デポジット制御添加物 (deposit control additives) またはこれらの機能剤 (function) の1つ超として機能することができる。一実施形態では、油溶性チタン化合物は、チタン (IV) アルコキシドである。チタンアルコキシドは、一価のアルコール、ポリオールまたはそれらの混合物から形成される。一価のアルコキシドは、2~16個または3~10個の炭素原子を有することができる。一実施形態では、チタンアルコキシドは、チタン (IV) イソプロポキシドである。一実施形態では、チタンアルコキシドは、チタン (IV) 2エチルヘキソキシドである。一実施形態では、チタン化合物は、ビシナル1,2-ジオールまたはポリオールのアルコキシドを含む。一実施形態では、1,2-ビシナルジオールは、グリセロールの脂肪酸モノ-エステルを含み、多くの場合、この脂肪酸はオレイン酸である。

10

【0109】

一実施形態では、油溶性チタン化合物は、カルボン酸チタンである。さらなる実施形態では、カルボン酸チタン (IV) はネオデカン酸チタンである。

【0110】

本潤滑組成物は、一実施形態では、リン含有摩耗防止剤をさらに含んでもよい。通常、リン含有摩耗防止剤は、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、亜リン酸亜鉛、リン酸亜鉛、ホスホン酸亜鉛、および亜鉛のリン酸アンモニウム塩、またはそれらの混合物とすることができる。ジアルキルジチオリン酸亜鉛は、当技術分野で公知である。摩耗防止剤は、本潤滑組成物の0重量%~3重量%、または0.1重量%~1.5重量%、または0.5重量%~0.9重量%で存在することができる。

20

【0111】

油に溶解性の極圧 (EP) 剤には、硫黄およびクロロ硫黄含有EP剤、ジメルカプトチアジアゾールまたは分散剤のCS₂誘導体 (通常、スクシンイミド分散剤)、クロロ化炭化水素EP剤の誘導体、およびリンEP剤が含まれる。こうしたEP剤の例には、クロロ化ワックス、硫化オレフィン (硫化イソブチレンなど)、ヒドロカルビル置換2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール、またはそれらのオリゴマー、有機スルフィドおよびポリスルフィド (ジベンジルジスルフィド、ビス- (クロロベンジル) ジスルフィド、ジブチルテトラスルフィド、オレイン酸の硫化メチルエステル、硫化アルキルフェノール、硫化ジペンテン、硫化テルペンおよび硫化ディールス-アルダー付加物など)、ホスホ硫化炭化水素 (リンスルフィドと松脂またはオレイン酸メチルとの反応生成物など)、リンのエステル (亜リン酸ジヒドロカーボンおよび亜リン酸トリヒドロカーボン、例えば、亜リン酸ジブチル、亜リン酸ジヘプチル、亜リン酸ジシクロヘキシル、亜リン酸ペンチルフェニル; 亜リン酸ジベンチルフェニル、亜リン酸トリデシル、亜リン酸ジステアリル、およびポリプロピレン置換亜リン酸フェノールなど); チオカルバミン酸金属塩 (ジオクチルジチオカルバミン酸亜鉛およびヘプチルフェノール二酸バリウムなど)、アルキルリン酸のアミン塩およびジアルキルリン酸のアミン塩、または誘導体 (例えば、ジアルキルジチオリン酸とプロピレンオキシド、続いてP₂O₅とのさらなる反応の反応生成物のアミン塩を含む)、ならびにそれらの混合物 (米国特許第3,197,405号に記載されている) が含まれる。

30

40

【0112】

本開示技術の潤滑組成物に有用となり得る発泡防止剤には、ポリシロキサン、アクリル酸エチルと2-エチルヘキシルアクリレートおよび場合により酢酸ビニルとのコポリマー、抗乳化剤 (フッ素化ポリシロキサン、リン酸トリアルキル、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドおよび (エチレンオキシド-プロピレンオキシド) ポリマーを含む) が含まれる。

50

【 0 1 1 3 】

粘度改善剤（時として、粘度指数改善剤または粘度調整剤とも呼ばれる）は、本開示技術の組成物中に含まれ得る。粘度改善剤は、通常、ポリイソブテン、ポリメタクリレート（PMA）およびポリメタクリル酸エステル、ジエンポリマー、ポリアルキルスチレン、エステル化スチレン - 無水マレイン酸コポリマー、水素化アルケニルアレーン - 共役ジエンコポリマー、およびポリオレフィン（オレフィンコポリマーまたはOCPとも呼ばれる）を含むポリマーである。PMAは、様々なアルキル基を有する、メタクリレートモノマーの混合物から調製される。このアルキル基は、1～18個の炭素原子を含有する、直鎖または分枝鎖基のどちらかとすることができる。ほとんどのPMAは、粘度調整剤でありかつ流動点降下剤である。ある特定の実施形態では、粘度指数改善剤は、エチレンおよび1種または複数の高級オレフィン、好ましくはプロピレンを含むポリオレフィンである。ポリマー粘度調整剤は、潤滑組成物中に、0.1～10重量%、または0.3重量%～5重量%、または0.5重量%～2.5重量%で存在することができる。

10

【 0 1 1 4 】

本開示技術の潤滑組成物において有用となり得る流動点降下剤には、ポリアルファオレフィン、無水マレイン酸 - スチレンコポリマーのエステル、ポリ（メタ）アクリレート、ポリアクリレートまたはポリアクリルアミドが含まれる。

【 0 1 1 5 】

抗乳化剤には、リン酸トリアルキル、ならびにエチレングリコール、エチレンオキシド、プロピレンオキシドの様々なポリマーおよびコポリマー、またはそれらの混合物が含まれる。

20

【 0 1 1 6 】

金属不活性化剤には、ベンゾトリアゾール（通常、トリルトリアゾール）、1,2,4 - トリアゾール、ベンゾイミダゾール、2 - アルキルジチオベンゾイミダゾールまたは2 - アルキルジチオベンゾチアゾールの誘導体が含まれる。金属不活性化剤はまた、腐食防止剤として記載されてもよい。

【 0 1 1 7 】

シール膨潤剤には、スルホレン誘導体であるExxon Necton - 37（商標）（FN1380）およびExxon Mineral Seal Oil（商標）（FN3200）が含まれる。

30

【 0 1 1 8 】

様々な実施形態におけるエンジンの潤滑組成物は、以下の表に開示されている組成を有することができる：

【表 A】

添加物	実施形態(重量%)		
	A	B	C
ジオキサソージオン	0.05～10	0.2～5	0.5 to 2
塩基性アミン化合物	0.3～5	0.8～4	1～3
腐食防止剤	0.05～2	0.1～1	0.2～0.5
過塩基性清浄剤	2～9	3～8	3～5
分散粘度調整剤	0～5	0～4	0.05～2
分散剤	0～12	0～8	0.5～6
酸化防止剤	0.1～13	0.1～10	0.5～5
摩耗防止剤	0.1～15	0.1～10	0.3～5
摩擦調整剤	0.01～6	0.05～4	0.1～2
粘度調整剤	0～10	0.5～8	1～6
任意の他の性能添加物	0～10	0～8	0～6
潤滑粘度の油	100%になる量		

10

20

【0119】

本潤滑組成物は、以下をさらに含んでもよい：

0.01重量%～5重量%の1,3-ジオキサソ-4,6-ジオン化合物、および

30

0.1重量%～10重量%の塩基性アミン化合物

0.1重量%～6重量%、または0.4重量%～3重量%の、硫黄不含のカルシウムもしくはマグネシウムフェネート、硫黄を含有するカルシウムもしくはマグネシウムフェネート、またはスルホン酸カルシウムもしくはスルホン酸マグネシウムから選択される過塩基性清浄剤、および

0.5重量%～10重量%、または1.2重量%～6重量%のポリイソブチレンスクシンイミドであって、ポリイソブチレンスクシンイミドのポリイソブチレンが550～3000、または1550～2550、または1950～2250の数平均分子量を有する、ポリイソブチレンスクシンイミド。

【0120】

40

本潤滑組成物は、以下をさらに含んでもよい：

0.5重量%～2重量%の1,3-ジオキサソ-4,6-ジオン化合物、および

1重量%～3重量%の塩基性アミン化合物、

0.1重量%～6重量%、または0.4重量%～3重量%の、硫黄不含のカルシウムもしくはマグネシウムフェネート、硫黄を含有するカルシウムもしくはマグネシウムフェネート、またはスルホン酸カルシウムもしくはスルホン酸マグネシウムから選択される過塩基性清浄剤、および

0.5重量%～10重量%、または1.2重量%～6重量%のポリイソブチレンスクシンイミドであって、ポリイソブチレンスクシンイミドのポリイソブチレンが、550～3000または1550～2550または1950～2250の数平均分子量を有している

50

、ポリイソブチレンスクシンイミド、および

0 ppm ~ 900 ppm、または100 ppm ~ 800 ppm、または200 ~ 500 ppmのリンを送達する量で存在している、ジアルキルジチオリン酸亜鉛。

【0121】

通常、塩基性アミン化合物は、ジ-ノニル化ジフェニルアミンまたはノニルジフェニルアミンなどのジアリールアミン、またはそれらの混合物とすることができる。

工業用途

【0122】

一実施形態では、本開示技術は、内燃機関を潤滑する方法を提供する。内燃機関のコンポーネントは、鋼製またはアルミニウム製の表面を有することができる。

10

【0123】

アルミニウム表面は、共融アルミニウム合金または超共融アルミニウム合金（ケイ酸アルミニウム、酸化アルミニウムまたは他のセラミック材料から誘導されているものなど）であってもよいアルミニウム合金から誘導されていてもよい。アルミニウム表面は、アルミニウム合金またはアルミニウムコンポジットを有する、シリンダーボア、シリンダーブロックまたはピストンリング上に存在することができる。

【0124】

内燃機関は、排気ガスの再循環システムを有していてもよく、または有していなくてもよい。内燃機関は、排気制御システムまたはターボチャージャーを装備していてもよい。排気制御システムの例には、ディーゼル微粒子捕集フィルター（DPF）、ガソリン微粒子捕集フィルター（GPF）、三元触媒（TWC）または選択的触媒還元（SCR）を使用するシステムが含まれる。

20

【0125】

一実施形態では、内燃機関は、ディーゼル燃料エンジン（通常、大型車両用ディーゼルエンジン）、ガソリン燃料エンジン、天然ガス燃料エンジン、ガソリン/アルコール混合燃料エンジン、または水素燃料内燃機関とすることができる。一実施形態では、内燃機関は、ディーゼル燃料エンジンとすることができ、別の実施形態では、ガソリン燃料エンジンとすることができる。一実施形態では、内燃機関は、大型車両用ディーゼルエンジンとすることができる。一実施形態では、内燃機関は、ガソリン直噴エンジンなどのガソリンエンジンとすることができる。

30

【0126】

内燃機関は、2-ストロークまたは4-ストロークエンジンとすることができる。適切な内燃機関には、船舶用ディーゼルエンジン、航空用ピストンエンジン、小型車両用ディーゼルエンジン、ならびに自動車およびトラック用エンジンが含まれる。船舶用ディーゼルエンジンは、船舶用ディーゼルシリンダー潤滑剤（通常、2-ストロークエンジン）、システム油（通常、2-ストロークエンジン）またはクランクケース潤滑剤（通常、4-ストロークエンジン）により潤滑され得る。一実施形態では、内燃機関は、4-ストロークエンジンである。

【0127】

内燃機関用の潤滑剤組成物は、硫黄、リンまたは硫酸塩灰分（ASTM D-874）の含有量にかかわらず、任意のエンジン用潤滑剤に好適となり得る。エンジン油潤滑剤の硫黄含量は、1重量%もしくはそれ未満、または0.8重量%もしくはそれ未満、または0.5重量%もしくはそれ未満、または0.3重量%もしくはそれ未満とすることができる。一実施形態では、硫黄含量は、0.001重量% ~ 0.5重量%、または0.01重量% ~ 0.3重量%の範囲とすることができる。リン含量は、0.2重量%もしくはそれ未満、または0.12重量%もしくはそれ未満、または0.1重量%もしくはそれ未満、または0.085重量%もしくはそれ未満、または0.08重量%もしくはそれ未満とすることができ、あるいは0.06重量%もしくはそれ未満、0.055重量%もしくはそれ未満、または0.05重量%もしくはそれ未満とさえすることができる。一実施形態では、リン含量は、0.04重量% ~ 0.12重量%とすることができる。一実施形態では

40

50

、リン含量は、100ppm～1000ppm、または200ppm～600ppmとすることができる。全硫酸塩灰分含量は、本潤滑剤組成物の0.3重量%～1.2重量%、または0.5重量%～1.2重量%、または1.1重量%とすることができる。一実施形態では、硫酸塩灰分含量は、本潤滑剤組成物の0.5重量%～1.2重量%とすることができる。

【0128】

一実施形態では、本潤滑剤組成物はエンジン油とすることができ、該潤滑剤組成物は、該潤滑剤組成物の(i)0.5重量%またはそれ未満の硫黄含量、(ii)0.12重量%またはそれ未満のリン含量、および(iii)0.5重量%～1.1重量%の硫酸塩灰分含量のうちの少なくとも1つを有するものとして特徴づけることができる。

10

【0129】

本潤滑組成物は、(i)0.2重量%～0.4重量%またはそれ未満の硫黄含量、(ii)0.08重量%～0.15重量%のリン含量、および(iii)0.5重量%～1.5重量%またはそれ未満の硫酸塩灰分含量のうちの少なくとも1つを有するものとして特徴づけることができる。

【0130】

本潤滑組成物は、0.5重量%～1.2重量%の硫酸塩灰分含量を有するものとして特徴づけることができる。

【0131】

本潤滑組成物は、少なくとも5mg KOH/gの全塩基価(TBN)の内容物を有するものとして特徴づけることができる。

20

【0132】

本潤滑組成物は、6～13mg KOH/g、または7～12mg KOH/gの全塩基価(TBN)の内容物を有するものとして特徴づけることができる。

【0133】

本潤滑組成物は、XW-YのSAE粘度グレードを有していてもよく、ここで、Xは、0、5、10または15とすることができ、Yは、16、20、30または40とすることができる。

【0134】

本明細書において開示されている内燃機関は、船舶用2-ストロークディーゼルエンジンとすることができ、本開示技術は、船舶用2-ストロークディーゼルエンジンの船舶用ディーゼルシリンダーライナーを潤滑する方法を含むことができる。

30

【0135】

内燃機関は、鋼製、またはアルミニウム合金、またはアルミニウムコンポジットの表面を有することができる。内燃機関は、アルミニウムブロックエンジンとすることができ、この場合、シリンダーボアの内部表面が、例えばプラズマ移行型ワイヤーク(PTWA)サーマルスプレー法により、鉄により熱的にコーティングされている。熱的にコーティングされている鉄表面にコンディショニングが施されて、超微細表面をもたらすことができる。

【0136】

通常、本開示技術の圧縮点火式内燃機関により駆動される車両は、3,500kgを超える最大搭載質量を有する。

40

【実施例】

【0137】

以下の実施例は、本開示技術の例示を提供する。これらの実施例は非排他的であり、本開示技術の範囲を限定することを意図するものではない。

【0138】

本開示技術のジオキサソジオン、および1種または複数の塩基性アミン化合物、ならびにポリマー粘度調整剤、本開示技術のそれとは異なる過塩基性清浄剤、酸化防止剤(フェノール性エステルと硫化オレフィンとの組合せ)、ジアルキルジチオリン酸亜鉛(ZDD

50

P)を含む従来の添加剤、ならびに以下(表1)の他の性能添加物を含有する、潤滑粘度のグループIIの基油中の一連のエンジン用潤滑組成物を調製する。

【表1】

表1-潤滑組成物¹

	油1	油2	油3	油4	油5	油6	油7
グループIIの基油	100%になる量						
2,2-ジメチル-1,3-ジオキサン-4,6-ジオン	0	0.5	1.0	1.5	1	1	1
塩基性ジアリールアミン ²	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
塩基性窒素分散剤 ³	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1
アントラニル酸デシル(TBN=190)	0	0	0	0	0.5	0	0
p-フェネチジン(TBN=400)	0	0	0	0	0	0.5	0
ビス(2-エチルヘキシル)アミン(TBN=225)	0	0	0	0	0	0	0.4
スルホネート ⁴	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89
ZDDP ⁵	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98
酸化防止剤 ⁶	1.36	1.36	1.36	1.36	1.36	1.36	1.36
フェネート清浄剤	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
DVM すすブースター	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66
粘度調整剤 ⁷	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56
追加の添加物 ⁸	1.16	1.16	1.16	1.16	1.16	1.16	1.16

1 処理剤(treat)の比はすべて、油不含基準である。

2 ノニル化ジフェニルアミン(TBN=150)

3 コハク酸化ポリイソブチレンから誘導されたスクシンイミド分散剤(Mn2000)(TBN=57)

4 過塩基性スルホン酸カルシウム清浄剤

5 C3およびC6アルコールの混合物から誘導される、第二級ZDDP

6 硫化オレフィンと立体障害フェノールとの混合物

7 Mnが90,000である、エチレン-プロピレンコポリマー

8 さらなる添加物には、界面活性剤、腐食防止剤、消泡剤、摩擦調整剤および流動点降下剤が含まれる。

【0139】

潤滑組成物を、清浄性について、すなわち、デポジットの形成を防止または低減する能力、フルオロエラストマーシール適合性および耐腐食性について評価する。

【0140】

デポジットの制御は、コマツホットチューブ(Komatsu Hot Tube)(KHT)試験により測定するものであり、この試験は加熱ガラス管を使用し、このガラス管に、試料である潤滑組成物を、合計約5mLの試料で、通常、0.31mL/時で、16時間などの長期間、10mL/分の空気流と共にポンプ注入する。このガラス管は、試験の終了時に、0(非常に重質なワニスがある)から10(ワニスがない)までの尺度で、デポジットについて点数が付けられる。

【0141】

パネルコーカー付着試験(Panel Coker deposit test)では、325に維持したアルミニウム製パネル上に、105の試料を4時間、まき散らす。画像分析技法を使用して、このアルミニウムプレートを分析し、汎用評点(universal rating)を得る。評点スコアは清浄なプレートである「100」および、デポジットで完全に覆われているプレートである「0」に基づいている。

【0142】

10

20

30

40

50

上の表 1 にまとめた潤滑油組成物を、標準的なシール適合性試験を使用して、シール性能について試験する。この試験では、フルオロエラストマーシール材料の試料を、高温で、ある期間、潤滑油組成物に曝露する。このシール材料を曝露前および後の両方で試験し、その曝露が、その物理特性、特に、良好なシール性能および耐久性に関連するものに及ぼす何らかの影響を決定する。具体的には、シール材料の引張強度および破断伸度強度を曝露の前および後に測定する。これらの量のどちらかにおけるより大きな絶対%変化が、より大きなシール材料の分解および従って一層悪化した性能の指標となる。言い換えると、変化が小さいほど、発生したシールの分解は小さく、その結果、この材料は、シール材料に適合性がより高くなる。すべての試料を同様に試験し、ASTM 手順の D 2 8 9 6 および ASTM D 4 7 3 9 を使用して TBN を、ならびに ASTM 手順の D 8 7 4 を使用して、その硫酸塩灰分レベルを決定する。試験はすべて、Viton (登録商標) シール材料を用いて行い、その結果を以下の表 2 にまとめる。

10

【 0 1 4 3 】

上の表 1 にまとめた潤滑油組成物を、様々な金属、具体的には、鉛および銅の合金（カム従動子およびベアリングに一般に使用される）を腐食させる傾向について試験する。これは、ASTM D 6 5 9 4 - 1 4 の腐食ベンチ試験により行う。

【表 2】

表 2-シール適合性試験

	油 1	油 2	油 3	油 4
硫酸塩灰分(D874)	0.96	0.96	0.96	0.96
TBN (D2896)	8.6	8.5	8.4	8.2
TBN (D4739)	7.3	7.8	8.1	8.1
DBL6674 FKM				
引張強度の変化(%)	-50.8	-22.6	-15	-15.3
破断伸度の変化(%)	-44	-23	-12.8	-11.5

20

【 0 1 4 4 】

上のデータにより、潤滑組成物に TBN をもたらす塩基性窒素添加物を含有している配合物にジオキサジオン化合物を添加すると、測定された TBN レベルが低下することなく、シール性能が改善されることが示されている。これらの結果より、潤滑組成物中のジオキサジオン化合物と塩基性アミン化合物との間に、認識可能な反応は起こっていないことが示される。

30

【 0 1 4 5 】

上記の材料の一部は、最終配合物中で相互作用をすることがあり、その結果、最終配合物のコンポーネントは、最初に添加されたものとは異なることが公知である。これにより形成した生成物は、その意図される使用において本開示技術の潤滑組成物を使用する際に形成した生成物を含め、容易に説明することが難しいことがある。とはいえ、こうした修正および反応生成物のすべてが、本開示技術の範囲内に含まれており、本開示技術は、上記のコンポーネントを混合することによって調製される潤滑組成物を包含する。

40

【 0 1 4 6 】

上で言及されている文献の各々は、参照により本明細書に組み込まれている。実施例中を除き、またはその他に明記しない限り、材料の量、反応条件、分子量、炭素原子数などを指定している本記載中のすべての数量は、語「約」によって修飾されていると理解されるべきである。特に示さない限り、本明細書において言及されている化学物質または組成物はそれぞれ、商業グレードの材料として解釈すべきであり、この商業グレードの材料は、異性体、副生成物、誘導体、および商業グレード中に存在しているものと通常、理解されるこうした他の材料を含んでいることがある。しかし、それぞれの化学コンポーネントの量は、特に示さない限り、市販材料中に慣用的に存在し得るいずれの溶媒も希釈油も除

50

外して示されている。本明細書において説明されている、上限量および下限量、範囲、ならびに比の境界は、独立して組み合わせることができることを理解すべきである。同様に、本開示技術の各要素に関する範囲および量は、他の要素のいずれかに関する範囲または量と一緒に使用することができる。

【 0 1 4 7 】

本開示技術は、その好ましい実施形態に関連して説明されているが、本明細書を一読すると、当業者にはその様々な修正が明らかになることを理解されたい。したがって、本明細書において開示されている開示技術は、添付の特許請求の範囲の範囲内に収まるような修正を包含することが意図されていることを理解すべきである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 1 0 M	133/40	(2006.01)	C 1 0 M	133/40	
C 1 0 M	133/16	(2006.01)	C 1 0 M	133/16	
C 1 0 M	137/10	(2006.01)	C 1 0 M	137/10	A
C 1 0 M	159/22	(2006.01)	C 1 0 M	159/22	
C 1 0 M	159/24	(2006.01)	C 1 0 M	159/24	
C 1 0 N	10/04	(2006.01)	C 1 0 N	10:04	
C 1 0 N	20/04	(2006.01)	C 1 0 N	20:04	
C 1 0 N	30/00	(2006.01)	C 1 0 N	30:00	Z
C 1 0 N	40/25	(2006.01)	C 1 0 N	40:25	

- (72)発明者 ジャン, ヤンシ
 アメリカ合衆国 オハイオ 44092-2298, ウィクリフ, レークランド ブールバード 29400
- (72)発明者 ハントホルン, ジェイソン ジェイ.
 アメリカ合衆国 オハイオ 44092-2298, ウィクリフ, レークランド ブールバード 29400
- (72)発明者 デルブリッジ, イワン イー.
 アメリカ合衆国 オハイオ 44092-2298, ウィクリフ, レークランド ブールバード 29400

審査官 上坊寺 宏枝

- (56)参考文献 特開2010-242085(JP,A)
 特開2014-62206(JP,A)
 国際公開第2013/088686(WO,A1)

- (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