

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5099868号
(P5099868)

(45) 発行日 平成24年12月19日 (2012.12.19)

(24) 登録日 平成24年10月5日 (2012.10.5)

(51) Int. Cl. F I

C 1 O M 177/00 (2006.01) C 1 O M 177/00

C 1 O M 169/04 (2006.01) C 1 O M 169/04

C 1 O M 101/02 (2006.01) C 1 O M 101/02

C 1 O M 105/04 (2006.01) C 1 O M 105/04

C 1 O M 107/02 (2006.01) C 1 O M 107/02

請求項の数 15 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-511666 (P2004-511666)	(73) 特許権者	591131338
(86) (22) 出願日	平成15年6月5日 (2003.6.5)		ザ ルブリゾル コーポレイション
(65) 公表番号	特表2005-529218 (P2005-529218A)		THE LUBRIZOL CORPOR
(43) 公表日	平成17年9月29日 (2005.9.29)		ATION
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/017588		アメリカ合衆国 オハイオ 44092,
(87) 国際公開番号	W02003/104620		ウイクリフ レークランド ブールバード
(87) 国際公開日	平成15年12月18日 (2003.12.18)		29400
審査請求日	平成18年6月2日 (2006.6.2)		29400 Lakeland Boul
(31) 優先権主張番号	60/388,111		evard, Wickliffe, O
(32) 優先日	平成14年6月10日 (2002.6.10)		hio 44092, United S
(33) 優先権主張国	米国 (US)		tates of America
前置審査		(74) 代理人	100078282
			弁理士 山本 秀策
		(74) 代理人	100062409
			弁理士 安村 高明
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 内燃機関を潤滑し、該機関の排出制御システムの効率を改善する方法

(57) 【特許請求の範囲】

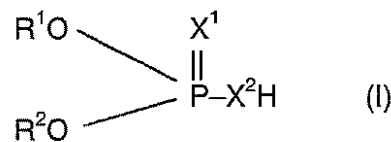
【請求項 1】

内燃機関を潤滑し、該機関の排出制御システムの効率を改善する方法であって、該排出制御システムには、処理デバイスの後に排気ガスを含む触媒が備え付けられ、該方法は以下

：

(A) 基油；アルカリ金属含有界面活性剤またはアルカリ土類金属含有界面活性剤；以下の式

【化 1】



によって表される 1 つ以上のリン含有化合物の金属塩であって、式 (I) において、X¹ および X² は独立して O または S であり、R¹ および R² は独立してヒドロカルビル基であり、該リン含有部分 1 つあたりの炭素原子の平均総数は少なくとも 10 . 4 であって、ここで、該リン含有金属塩の 1 つ以上における R¹ 基および R² 基のうちの少なくとも 1 つがイソプロピルであり、そして該リン含有金属塩により供給される全ての R¹ 基および R² 基のうちの 60 モル%より多くが、第二級アルコール由来であり、そして、該リン含有金属塩により供給される全ての R¹ 基および R² 基のうちの 40 モル%未満が、4 個以

下の炭素原子を含有する、金属塩；および少なくとも 10 の脂肪族炭素原子を有し、少なくとも 2 の T B N を有する、アシル化窒素含有化合物を含有する潤滑油組成物を選択する工程であって；該潤滑油組成物は、0.12 重量%までのリン含量と銅を含まないことによって特徴付けられる、工程；

(B) 該機関に潤滑油組成物を添加する工程；

(C) 該機関を操作する工程；

(D) 希薄リン含有排気ガスを產生する工程；および

(E) 希薄リン含有排気ガスに、処理デバイス後の排気ガス中で触媒を接触させる工程を包含する、方法。

【請求項 2】

10

前記基油が、鉱油、ポリ-α-オレフィンまたは Fischer-Tropsch 合成炭化水素由来の油またはこれらの混合物を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記潤滑油組成物が式 (I) で表される化合物を含有し、式 (I) において、 X^1 および X^2 が各々 S であり、 R^1 および R^2 の残りが独立して 6 個 ~ 18 個の炭素原子のアルキル基またはアルケニル基あるいは芳香族基である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

リン含有化合物の前記金属塩において用いられる金属が、亜鉛である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

20

前記潤滑油組成物中に存在するリンの少なくとも 80 重量%が、式 (I) で表される化合物中に存在し、ここで R^1 および R^2 の残りが独立して 6 個 ~ 18 個の炭素原子のヒドロカルビル基である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記アルカリ金属含有界面活性剤またはアルカリ土類金属含有界面活性剤が、有機硫黄酸、カルボン酸、ラクトン、フェノール、またはヒドロカルビル置換サリゲニンの塩である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属が、ナトリウム、リチウムまたはカルシウムである、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 8】

前記アシル化窒素含有化合物が、ポリイソブテン置換スクシンイミドである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記潤滑油組成物が、マグネシウムを含まないことにより特徴付けられる、請求項 1 に記載の方法。

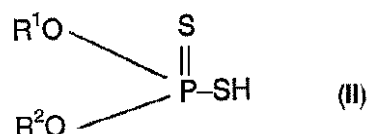
【請求項 10】

前記界面活性剤のアルカリ金属またはアルカリ土類金属が、ナトリウム、リチウムまたはカルシウムであり；

ここで、前記潤滑油組成物が、以下の式 (II)

40

【化 2】



により表される化合物の亜鉛塩を含み、 R^1 および R^2 の残りが独立して 6 個 ~ 18 個の炭素原子のヒドロカルビル基であり；そして

前記アシル化窒素含有化合物が、5 ~ 30 の T B N を有するポリイソブテン置換スクシンイミドを含み、該ポリイソブテン置換基が 700 ~ 3000 の範囲の数平均分子量を有

50

する、

請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 1】

前記潤滑油組成物中に存在するリンの少なくとも 80 重量%が、式 (I) により表される化合物中に存在し、ここで R^1 および R^2 が 4 - メチル - 2 - ペンチルである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 2】

前記潤滑油組成物が、リンに基づいて 0.08 重量%までのリン含量により特徴付けられる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

前記リン含有金属塩により供給される全ての R^1 基および R^2 基の 40%までが、4 個以下の炭素原子を含み、該リン含有金属塩により供給される全ての R^1 基および R^2 基の 60 モル%より多くが、第二級アルコール由来である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 4】

前記リン含有金属塩により供給される全ての R^1 基および R^2 基の 60 モル%より多くが、第二級アルコール由来であり；前記アシル化窒素含有化合物が、少なくとも 10 個の脂肪族炭素原子を有し、少なくとも 2 の TBN を有するアシル化窒素含有化合物を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 5】

前記リン含有金属塩により供給される全ての R^1 基および R^2 基の 40%までが、4 個以下の炭素原子を含む、請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本出願は、米国特許出願仮出願番号 60/388,111 (2002 年 6 月 10 日出願) からの優先権を主張する。

【0002】

(技術分野)

本発明は、内燃機関を潤滑し、該機関の排出制御システムの効率を改善する方法に関する。

【背景技術】

【0003】

(発明の背景)

ここ 10 年間、ジオルガノ (diorgano) ジチオリン酸亜鉛 (ZDDP) の形態のリンが、機関油中の極圧 (EP) 剤および抗磨耗添加物として用いられてきた。しかし、リンの使用に伴う問題は、リンが排出制御システム触媒を汚染し、それにより、その効率を低下させることである。これらの問題に関して、いくつかの SAE 乗用車機関油分類について、リン濃度が低下されている。ILSAC GF-1 の導入に伴って、リンレベルは 1200 百万分率 (ppm) 未満までに制限され、GF-3 の導入に伴って、1000 ppm までに制限された。しかし、これらのレベルのリンであっても、触媒汚染がまだ問題となる。従って、問題は、適切な機関潤滑剤を提供し、同時に、触媒汚染を減少することである。本発明は、これらの問題に対する解決策を提供する。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0004】

(発明の要旨)

本発明は、内燃機関を潤滑し、該機関の排出制御システムの効率を改善する方法に関し、この排出制御システムには処理デバイスの後に排気ガスを含む触媒が備え付けられ、そして、この方法は、以下の工程を包含する：

10

20

30

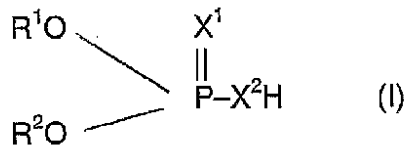
40

50

(A) 基油；アルカリ金属含有界面活性剤またはアルカリ土類金属含有界面活性剤；以下の式

【0005】

【化5】



によって表される1つ以上のリン含有化合物の金属塩であって、式(I)において、 X^1 および X^2 は独立してOまたはSであり、 R^1 および R^2 は独立してヒドロカルビル基であり、1つ以上のリン含有化合物についての R^1 および R^2 における炭素原子の平均総数は少なくとも10.4である、金属塩；および少なくとも10個の脂肪族炭素原子を有し、少なくとも約2のTBNを有する、アシル化窒素含有化合物を含有する潤滑油組成物を選択する工程であって；この潤滑油組成物は、約0.12重量%までのリン含量と実質的に銅を含まないことによって特徴付けられる、工程；

(B) この機関に潤滑油組成物を添加する工程；

(C) この機関を操作する工程；

(D) 希薄(lean)リン含有排気ガスを産生する工程；および

(E) 希薄リン含有排気ガスに、処理デバイス後の排気ガス中で触媒を接触させる工程

。

【0006】

(発明の詳細な説明)

用語「ヒドロカルビル」は、分子の残りに結合している基をいう場合、本発明の文脈において、純粋な炭化水素、または主に炭化水素特性を有する基をいう。このような基は、以下を含む：

(1) 純粋な炭化水素基；すなわち、脂肪族基、脂環式基、芳香族基、脂肪族置換芳香族基および脂環式置換芳香族基、芳香族置換脂肪族基および芳香族置換脂環式基など、ならびに、環が分子の別の部分を介して完結している環式基（すなわち、任意の2つの所定の置換基が一緒になって、脂環式基を形成し得る）。例としては、メチル、オクチル、シクロヘキシル、フェニルなどが挙げられる。

【0007】

(2) 置換炭化水素基；すなわち、その基の主な炭化水素特性を変えない非炭化水素置換基を含む基。例としては、ヒドロキシ、ニトロ、シアノ、アルコキシ、アシルなどが挙げられる。

【0008】

(3) ヘテロ基；すなわち、特性においては炭化水素が主であるが、鎖または環に炭素以外の原子を含むか、そうでなければ、炭素原子からなる、基。例としては、窒素、酸素および硫黄が挙げられる。

【0009】

一般に、約3つ以内の置換基またはヘテロ原子、および、ある実施形態においては、1つ以内のヘテロ原子が、ヒドロカルビル基中の各10個の炭素原子について存在する。

【0010】

本明細書中でヒドロカルビル、アルキル、アルケニル、アルコキシなどの用語と組み合わせて使用される場合、用語「低級」は、合計7個までの炭素原子を含む基を意図する。

【0011】

用語「油性」は、25℃で少なくとも約0.5g/lの程度まで鉱油中に溶解できる物質をいう。

【0012】

用語「TBN」は、総塩基数をいう。これは、物質の塩基性の全てまたは部分を中和す

10

20

30

40

50

るのに必要とされる酸（過塩素酸または塩化水素）の量であり、サンプルの 1 g あたりの KOH の mg として表される。

【0013】

用語「高分子量リン含有化合物」は、式（I）により表される 1 つ以上の化合物をいい、この 1 つ以上の化合物についての R^1 および R^2 の炭素原子の平均総数は少なくとも 10.4 であり、1 つの実施形態においては、少なくとも 10.8 である。

【0014】

用語「低分子量リン含有化合物」は、式（I）により表される 1 つ以上の化合物をいい、この 1 つ以上の化合物についての R^1 および R^2 の炭素原子の平均総数は、10.4 未満である。

10

【0015】

用語「希薄（lean）リン含有排気ガス」は、高分子量リン含有化合物の金属塩を含有する潤滑油組成物で内燃機関を潤滑する際に生成される排気ガス、および、リン含有化合物が低分子量リン含有化合物であること以外は、同じレベルのリンを含有する同じ潤滑油組成物を用いて同じ条件下で生成された排気ガスと比べた場合に比較的低い濃度のリンを有する排気ガスをいう。

【0016】

用語「実質的に銅を含まない」は、本発明の方法で用いられる潤滑油組成物に銅が意図的に添加されず、存在する場合は、不純物として存在し、潤滑油組成物が機関に添加される時点でのこの不純物の濃度は、約 10 ppm 以内であり、1 つの実施形態においては、約 5 ppm 以内であり、そして、1 つの実施形態においては、約 2 ppm 以内である、という事実をいう。

20

【0017】

用語「実質的にマグネシウムを含まない」は、本発明の方法で用いられる潤滑油組成物にマグネシウムが意図的に添加されず、存在する場合は、不純物として存在し、潤滑油組成物が機関に添加される時点でのこの不純物の濃度は、約 100 ppm 以内であり、1 つの実施形態においては、約 50 ppm 以内であり、1 つの実施形態においては、約 25 ppm 以内であり、そして 1 つの実施形態においては、約 15 ppm 以内である、という事実をいう。

【0018】

（本発明の方法）

本発明の方法は、内燃機関を潤滑し、同時に、機関で使用される排出制御システムの効率を改善する工程を提供する。潤滑油組成物は、機関の操作の環に希薄リン含有排気ガスを生じるこれらの潤滑油組成物から選択される。希薄リン含有排気ガスは、排出制御システムへと進む。この排出制御システムにおいて、希薄リン含有排気ガスは、処理デバイス後に排気ガス中で用いられる触媒を接触させる。希薄リン含有排気ガス中のリンは、触媒を汚染し、それによりその効率を低下させる。しかし、希薄リン含有排気ガスのレベルが低下したレベルなので、触媒の汚染の量が低下する。この汚染の減少は、排出制御システムの効率の改善をもたらす。

30

【0019】

希薄リン含有排気ガスの生成は、機関を潤滑するのに用いられる潤滑油組成物の適切な選択に依存する。本発明の方法で用いられる潤滑油組成物は、アルカリ金属含有界面活性剤またはアルカリ土類金属含有界面活性剤、式（I）により表される少なくとも 1 つのリン含有化合物の金属塩およびアシル化窒素含有化合物を含む。添加物のこの組み合わせは、本発明の少なくとも 1 つの実施形態において、潤滑油組成物中で用いられるリンの揮発性を減少する相乗的な組合せを提供する。さらなる任意の窒素含有化合物（例えば、抗酸剤）はまた、存在する場合、この相乗的な効果に寄与し得る。リンの揮発性のこの減少は、本発明の方法で希薄リン含有排気ガスを生成を提供する。本発明の 1 つの実施形態において、潤滑油組成物が機関に添加される時点の、潤滑油組成物中のリンに対する界面活性剤金属の重量比は、約 0.5 : 1 ~ 約 10 : 1 であり、1 つの実施形態においては、約 2

40

50

: 1 ~ 4 : 1 であり、そして、1つの実施形態においては、約 2 . 5 : 1 ~ 約 3 : 1 である。1つの実施形態において、潤滑油組成物が機関に添加される時点の、潤滑油組成物のリンに対する窒素の重量比は、約 0 . 3 : 1 ~ 約 4 : 1 であり、1つの実施形態においては、約 0 . 5 : 1 ~ 約 2 : 1 であり、そして、1つの実施形態においては、約 1 : 1 ~ 約 1 . 5 : 1 である。

【 0 0 2 0 】

機関の操作の間の排気ガス中のリンの量は、クランク室において潤滑油組成物中に保持されるリンの量に間接的に比例する。クランク室で保持されるリンの量は、以下の式：

【 0 0 2 1 】

【 化 6 】

$$\%P_{\text{retention}} = \left[\frac{(\%wt P_{\text{drain}})(\%wt M_{\text{new}})}{(\%wt P_{\text{new}})(\%wt M_{\text{drain}})} \right] \times 100$$

から計算され得、ここで、 $\%wt P_{\text{drain}}$ は、排出区間の終点での、クランク室における潤滑油組成物中のリンの重量%であり； $\%wt M_{\text{new}}$ は、排出区間の最初での、クランク室における潤滑油組成物中の界面活性剤金属の重量%であり； $\%wt P_{\text{new}}$ は、排出区間の最初での、クランク室における潤滑油組成物中のリンの重量%であり；そして、 $\%wt M_{\text{drain}}$ は、排出区間の終点での、クランク室における潤滑油組成物中の界面活性剤金属の重量%である。本発明の1つの実施形態において、12000 km (7500 マイル) の排出サイクルの後の機関のクランク室油中に保持されるリンの量は、少なくとも約 80 重量%であり、1つの実施形態においては、少なくとも約 84 重量%であり、1つの実施形態においては、少なくとも約 88 重量%であり、1つの実施形態においては、少なくとも約 92 重量%であり、1つの実施形態においては、少なくとも約 95 重量%であり、そして、1つの実施形態においては、少なくとも約 98 重量%である。本発明の1つの実施形態において、7500 マイル (12000 km) の排出サイクルを超える排気ガスでのクランク室油からのリンの損失量は、約 20 重量%以下であり、1つの実施形態においては、約 16 重量%以下であり、1つの実施形態においては、約 12 重量%以下であり、1つの実施形態においては、約 8 重量%以下であり、1つの実施形態においては、約 5 重量%以下であり、そして、1つの実施形態においては、約 2 重量%以下である。

【 0 0 2 2 】

潤滑油組成物中の銅の使用が、その中で用いられるリンの揮発性を増加させる傾向にあることが予期せず発見された。従って、本発明の方法で用いられる潤滑油組成物が機関に添加される時点で、この潤滑油組成物は、実質的に銅を含まないことにより特徴付けられる。

【 0 0 2 3 】

潤滑油組成物中のマグネシウムの使用がまた、その中で用いられるリンの揮発性を増加させる傾向にあることが予期せず発見された。従って、本発明の1つの実施形態において、本発明の方法で用いられる潤滑油組成物が機関に添加される時点で、この潤滑油組成物は、実質的にマグネシウムを含まないことにより特徴付けられる。

【 0 0 2 4 】

(内 燃 機 関)

本発明に従って操作され得る内燃機関は、排出制御システムを備える任意の内燃機関であり得、この排出制御システムは、処理デバイス後の排気ガスを含む触媒を利用する。これらは、閉鎖クランク室系および陽圧 (positive) のクランク室換気を使用する機関を含む。この内燃機関は、火花点火機関または圧縮点火機関であり得る。これらの機関としては、自動車およびトラックの機関、2サイクル機関、航空ピストン機関、海洋および鉄道のディーゼル機関などが挙げられる。オンオフハイウェイ機関が含まれる。圧縮

10

20

30

40

50

点火機関としては、可動式の発電装置および動かない発電装置の両方についてのものが挙げられる。圧縮点火機関としては、都市バスならびにトラックのクラスにおいて用いられるものが挙げられる。圧縮点火機関は、1サイクルあたり2ストロークまたは、1サイクルあたり4ストロークの型であり得る。圧縮点火機関は、強力な(h e a v y d u t y)ディーゼル機関を含む。

【0025】

処理デバイス後の排気ガスは、触媒転換炉として称され得、任意の従来の設計のものであり得る。処理デバイス後の排気ガスは、ゼオライト、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 CeO_2 、 ZrO_2 、 V_2O_5 、 La_2O_3 、またはこれらの2つ以上の混合物からなる洗浄コート(w a s h c o a t)でコーティングされたセラミックまたは金属の流動通路からなり得、この洗浄コートは、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ag、Ce、Gaまたはこれらの2つ以上の混合物からなる群から選択される触媒を支持する。

10

【0026】

(潤滑油組成物)

本発明に従って用いられる潤滑油組成物は、1つ以上の基油からなり、これらの基油は、一般に、大量で存在する。基油は、潤滑油組成物の、約60重量%より多い量、1つの実施形態において、約70重量%より多い量、1つの実施形態において、約80重量%より多い量、そして、1つの実施形態において約85重量%より多い量で存在する。潤滑油組成物は以下を含む：アルカリ金属含有界面活性剤またはアルカリ土類金属含有界面活性剤；式(I)により表される少なくとも1つのリン含有化合物の金属塩であって、代表的には、抗摩耗剤、EP添加物、腐食阻害剤および/または抗酸化剤として機能する、金属塩；ならびに、代表的には、分散剤として機能するアシル化窒素含有化合物。潤滑油組成物は、当該分野で公知の他の添加物を含み得る。

20

【0027】

潤滑油組成物は、100で約 $16.3\text{ mm}^2/\text{s}$ (c S t)までの粘度を有し得、1つの実施形態においては、100で約5~約 $16.3\text{ mm}^2/\text{s}$ (c S t)、そして、1つの実施形態においては、100で約6~ $13\text{ mm}^2/\text{s}$ (c S t)の粘度を有し得る。

【0028】

潤滑油組成物は、0W、0W-20、0W-30、0W-40、0W-50、0W-60、5W、5W-20、5W-30、5W-40、5W-50、5W-60、10W、10W-20、10W-30、10W-40または10W-50のSAE粘度グレードを有し得る。粘度グレードは、SAE 15W-40、SAE 20、SAE 30、SAE 40またはSAE 20W-50であり得る。

30

【0029】

潤滑油組成物は、約1重量%までの、そして、1つの実施形態においては約0.5重量%までの硫黄含量により特徴付けられ得る。

【0030】

潤滑油組成物は、約0.12重量%まで、または約0.10重量%まで、または約0.08重量%まで、または約0.05重量%までのリン含量により特徴付けられ得、1つの実施形態においては、約0.03重量%~約0.12重量%であり、1つの実施形態においては、約0.03重量%~約0.10重量%であり、1つの実施形態においては、約0.03重量%~約0.08重量%であり、そして、1つの実施形態においては、約0.03重量%~約0.05重量%である。

40

【0031】

A S T M D - 8 7 4 - 9 6 の手順により決定された潤滑油組成物の灰含量は、約0.3~約1.4重量%の範囲であり得、1つの実施形態においては、約0.3重量%~約1.2重量%であり得、そして1つの実施形態においては、約0.3重量%~約1.0重量%であり得る。

50

【 0 0 3 2 】

潤滑油組成物は、約 1 0 0 p p m までの塩素含量により特徴付けられ得、1 つの実施形態においては、約 5 0 p p m までであり、そして、1 つの実施形態においては、約 1 0 p p m までである。

【 0 0 3 3 】

(基油)

潤滑油組成物に使われる基油は、American Petroleum Institute (A P I) Base Oil Interchangeability Guidelines で指定されたように、グループ I ~ V の任意の基油から選択され得る。5 つの基油グループは、以下の通りである：

基油				粘性
分類	硫黄 (%)		飽和 (%)	指数
グループ I	> 0 . 0 3	および / または	< 9 0	8 0 ~ 1 2 0
グループ I I	< 0 . 0 3	および	> 9 0	8 0 ~ 1 2 0
グループ I I I	< 0 . 0 3	および	> 9 0	> 1 2 0
グループ I V	全てポリ オレフィン (P A O)			
グループ V	全てグループ I、I I、I I I または I V に含まれない他のもの			
グループ I、I I	および I I I は、鉱油ベースストックである。			

【 0 0 3 4 】

基油は、天然油もしくは合成油、またはこれらの混合物であり得る。天然油としては、動物油および植物油（例えば、ひまし油、ラード油）、ならびに、鉱物潤滑油（例えば、液体石油および溶剤で処理したか、または、酸処理した、パラフィン型、ナフテン酸型、または、混合したパラフィン - ナフテン酸型のミネラル潤滑油）が挙げられる。石炭またはシェール由来の油がまた、有用である。

【 0 0 3 5 】

合成油としては、炭化水素油（例えば、重合および内部重合されたオレフィン）、アルキルベンゼン、ポリフェニル、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、これらの誘導体、これらの類似体および同族体が挙げられる。合成油は、アルキレンオキシドポリマーおよびインターポリマー、ならびに、それらの誘導体（末端水酸基が、エステル化またはエーテル化などによって修飾されている）；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、アルケニルコハク酸など）と種々のアルコール（例えば、ブチルアルコール、ヘキシルアルコール、ドデシルアルコール、2 - エチルヘキシルアルコール、エチレングリコールなど）とのエステル；ならびに、C₅ ~ C₁₂ モノカルボン酸とポリオールまたはポリオールエーテルから作られたエステルを含む。

【 0 0 3 6 】

1 つの実施形態において、基油は、ポリ - オレフィン (P A O) または F i s c h e r - T r o p s c h 合成炭化水素由来の油であり得る。他の実施形態において、グループ I I またはグループ I I I の油またはこれらの混合物、ならびに、グループ I I I またはグループ I I I とグループ I V の油の混合物が使用され得る。

【 0 0 3 7 】

未精製、精製および再精製油、本明細書中上記で開示される型の天然または合成（ならびに、これらのいずれかの 2 つ以上の混合物）が、基油として用いられ得る。

【 0 0 3 8 】

(アルカリ金属含有界面活性剤またはアルカリ土類金属含有界面活性剤)

アルカリ金属含有界面活性剤またはアルカリ土類金属含有界面活性剤は、酸性有機化合物のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩であり得る。酸性有機化合物は、有機硫酸、カルボン酸もしくはこれらの誘導体、フェノール、またはヒドロカルビル置換サリゲニンであり得る。酸性有機化合物は、非置換または置換のフェノール単位および非置換または置換のサリチル酸単位を含む直鎖状オリゴマーまたはポリマーであり得る。これらの

10

20

30

40

50

塩は、中性または過塩基であり得る。前者は、塩アニオンに存在する酸性基を中和するのにちょうど十分な金属カチオンの量を含み；後者は、過剰な金属カチオンを含み、しばしば、塩基性、過塩基性、超塩基性またはスーパー塩基性塩と呼ばれるこれらの塩は、約 30 ~ 約 460 の範囲の TBN を有し得、1つの実施形態においては、約 100 ~ 約 400、1つの実施形態においては約 200 ~ 約 400、そして、1つの実施形態においては約 300 ~ 約 400 の範囲の TBN を有し得る。

【0039】

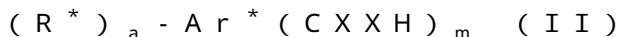
有機硫黄酸は、油溶性有機硫黄酸（例えば、スルホン酸、スルファミン酸、チオルスホン酸、硫酸、部分エステル硫酸、亜硫酸およびチオ硫酸）であり得る。一般に、これらは、脂肪族または芳香族スルホン酸の塩である。スルホン酸は、単核または多核の芳香族または環式脂肪族化合物を含む。

【0040】

カルボン酸としては、脂肪族、環式脂肪族および芳香族モノ塩基性カルボン酸またはポリ塩基性カルボン酸（例えば、ナフテン酸、アルキル - またはアルケニル置換シクロペンタン酸、アルキル置換シクロヘキサン酸またはアルケニル置換シクロヘキサン酸、アルキル置換芳香族カルボン酸またはアルケニル置換芳香族カルボン酸）が挙げられる。脂肪酸は一般に、少なくとも約 8 個の炭素原子を含有し、1つの実施形態において、少なくとも約 12 個の炭素原子を含有する。通常、これらは、約 400 個以内の炭素原子を有する。環式脂肪族および脂肪族カルボン酸は、飽和または不飽和であり得る。

【0041】

カルボン酸の有用な基は、油溶性芳香族カルボン酸である。これらの酸は、以下の式：



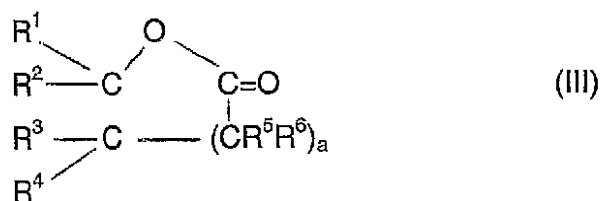
により表され得、ここで、式 (II) において、 R^* は約 4 個 ~ 約 400 個の炭素原子の脂肪族ヒドロカルビル基であり、 a は 1 ~ 4 の整数であり、 Ar^* は、約 14 個までの炭素原子の多価の芳香族炭化水素核 (hydrocarbon nucleus) であり、各 X は独立して、硫黄または炭素原子であり、そして、 m は 1 ~ 4 の整数であり、但し、 R^* および a は、各酸分子について R^* 基により供給される少なくとも平均約 8 個の脂肪族炭素原子が存在する。

【0042】

カルボン酸の有用な基は、脂肪族炭化水素置換サリチル酸であり、各脂肪族炭化水素置換基は、少なくとも平均約 8 個の炭素原子を含有し、1つの実施形態においては、置換基あたり少なくとも約 16 個の炭素原子を含有し、そして、酸は、分子あたり 1 ~ 3 個の置換基を含む。有用な脂肪族炭化水素置換サリチル酸は、 $C_{16} \sim C_{18}$ アルキルサリチル酸である。有用なカルボン酸誘導体の群は、以下の式：

【0043】

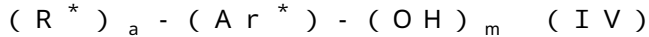
【化 7】



により表されるラクトンであり、ここで、式 (III) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は独立して、H、ヒドロカルビル基または 1 個 ~ 約 30 個の炭素原子のヒドロキシ置換ヒドロカルビル基であるが、但し、炭素原子の総数は、ラクトンに油性を付与するのに十分でなければならず； R^2 および R^3 は、一緒に連結されて、脂肪族または芳香族環を形成し得；そして、 a は、0 ~ 4 までの範囲の数である。有用なラクトンは、約 2 : 1 のモル比でアルキル（例えば、ドデシル）フェノールをグリオキシル酸と反応させることにより調製され得る。

【 0 0 4 4 】

フェノールの中性および塩基性塩（一般にフェネートとして公知）はまた、本発明の組成物中で有用であり、当業者に周知である。これらのフェネートを形成するフェノールは、以下の一般式：



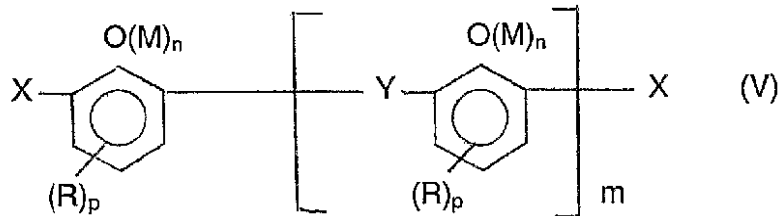
のものであり、ここで、式（IV）において、 R^* 、 a 、 Ar^* および m は、式（II）に関して本明細書中上記に記載したものと同一意味を有する。

【 0 0 4 5 】

ヒドロカルビル置換サリゲニンは、以下の式

【 0 0 4 6 】

【 化 8 】



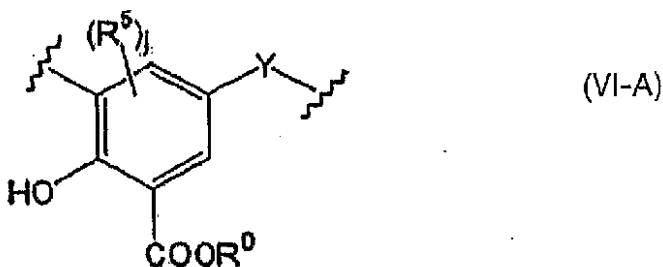
により表され得、ここで、式（V）において：各Xは独立して $-CHO$ または $-CH_2OH$ であり；各Yは独立して $-CH_2-$ または $-CH_2OCH_2-$ であり；ここで、 $-CHO$ 基は少なくとも約10モル%のX基およびY基を含み；各Mは独立してアルキル金属またはアルキル土類金属イオンの原子価であり；各Rは独立して、1個～約60個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基であり； m は0～約10であり； n は0～1であるが、但し、 n が0である場合、MはHで置換され；そして、各pは独立して、0、1、2または3であり；但し、少なくとも1つの芳香族環がR置換基を含み、全てのR基における炭素原子の総数が少なくとも7であり；そして、さらに、 m が1以上である場合、X基のうちの1つは、Hであり得る。 n は、約0.1～約1.0の平均値を有し得、1つの実施形態においては約2～約9である。各Rは、約7個～約28個の炭素原子を有し得、1つの実施形態においては約9個～約18個の炭素原子を有する。

【 0 0 4 7 】

フェノール単位およびサリチル酸単位を含有する直鎖状オリゴマーまたはポリマーは、以下の式（VI-A）

【 0 0 4 8 】

【 化 9 】



の m 単位を含み得、そして、以下の式（VI-B）

【 0 0 4 9 】

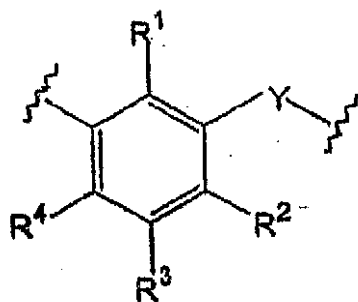
10

20

30

40

【化 10】

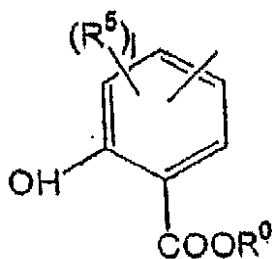


(VI-B)

の n 単位と一緒に結合され、独立して以下

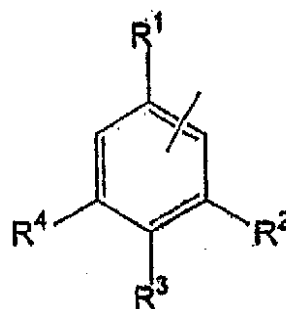
【0050】

【化 11】



(VI-C)

または



(VI-D)

のうちの1つである末端基を有する化合物の各末端は、
 ここで、式(VI-A)～(VI-D)において：Yは、各単位において同じであっても異なってもよい二価の架橋基であり； R^0 は、水素またはヒドロカルビル基であり； R^5 は水素またはヒドロカルビルであり； j は1または2であり； R^3 は水素、ヒドロカルビルまたはヘテロ置換ヒドロカルビル基であり； R^1 のいずれかは、ヒドロキシル基であり、そして R^2 と R^4 は独立して、水素、ヒドロカルビルまたはヘテロ置換ヒドロカルビルのいずれかであるか、あるいは、 R^2 と R^4 はヒドロキシル基であり、そして R^1 は水素、ヒドロカルビルまたはヘテロ置換ヒドロカルビルのいずれかであり；ならびに、構造単位VI-AおよびVI-Bの数は、少なくとも1である。1つの実施形態において、 m は少なくとも1であり； n は少なくとも2であり； m の n に対する比は、約0.1：1～約2：1の範囲であり； $m+n$ の合計は、少なくとも3である。 $m+n$ の合計は、約3～約50の範囲であり得、1つの実施形態において、3～約20である。 m の n に対する比は、約0.1：1～約1：1の範囲であり得、1つの実施形態において、約0.1：1～約0.5：1の範囲である、各Yは独立して、式 $(CH_2R^6)_d$ で表され得、ここで、 R^6 は水素またはヒドロカルビルのいずれかであり、 d は少なくとも1の整数である。1つの実施形態において、 R^6 は、1個～約6個の炭素原子を含有する。1つの実施形態において、 d は1～約4である。Yは必要に応じて、50%までの単位の $(CH_2R^6)_d$ よりはむしろ硫黄であり得、その結果、この分子に組み込まれる硫黄の量は、Y基の50モル%までである。1つの実施形態において、硫黄の量は、8～20モル%であり、1つの実施形態において、化合物は硫黄を含まない。 R^0 は、1個～約6個の炭素原子のヒドロカルビル（例えば、アルキル）基であり得る。 R^5 は、1個～約100個の炭素原子のヒドロカルビル基であり得、1つの実施形態において、1個～約30個の炭素原子、そして、1つの実施形態において、1個～約6個の炭素原子のヒドロカルビル基であり得る。 R^3 は、1個～約100個の炭素原子のヒドロカルビルであり得、1つの実施形態において、1個～約30個の炭素原子のヒドロカルビルであり得る。 R^3 はヘテロ置換基であり得る。ヘテロ原子またはヘテロ基は、-O-または-NH-であり得る。1つの実施形態に

10

20

30

40

50

において、Yは CH_2 であり； R^1 はヒドロキシル基であり； R^2 および R^4 は水素であり； R^3 は約6個～約60個の炭素原子、1つの実施形態において、約6個～約18個の炭素原子のヒドロカルビル基であり；Rは水素であり； R^5 は水素であり；jは1であり；そして、 $m+n$ が少なくとも5の値を有し；そして、mは1または2である。

【0051】

本明細書中上記の酸性有機化合物の、2つ以上の中性または塩基性金属塩の混合物が、潤滑油組成物中にあり得る。

【0052】

有用なアルカリ金属およびアルカリ土類金属としては、ナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウム、ストロンチウム、およびバリウムが挙げられるが、ナトリウム、リチウムおよびカルシウムが特に有用である。

10

【0053】

本発明の少なくとも1つの実施形態において、潤滑油組成物中のナトリウムの使用が、その中で用いられるリンの揮発性を著しく減少する傾向があることが予期せず発見された。従って、本発明の1つの実施形態において、界面活性剤金属としてのナトリウムの使用は、特に有用である。

【0054】

本発明の少なくとも1つの実施形態において、潤滑油組成物中のマグネシウムの使用が、その中で用いられるリンの揮発性を増加する傾向があることが予期せず発見された。従って、本発明の1つの実施形態において、分散剤金属は、マグネシウムではない。

20

【0055】

アルカリ金属含有界面活性剤またはアルカリ土類金属含有界面活性剤は、約0.1重量%～約10重量%、1つの実施形態において、約0.2重量%～約5重量%、1つの実施形態において、約0.3重量%～約3重量%、そして、1つの実施形態において、約0.5重量%～約2重量%の範囲の濃度で潤滑油組成物中で用いられ得る。

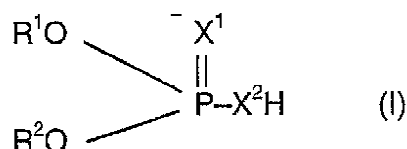
【0056】

(リン含有金属塩)

リン含有金属塩を作製するのに有用なリン含有化合物は、以下の式

【0057】

【化12】



30

により表される1つ以上の化合物であり得、ここで、式(I)において： X^1 および X^2 は独立して酸素または硫黄であり、 R^1 および R^2 は独立してヒドロカルビル基であり、1つ以上のリン含有化合物についての R^1 および R^2 における炭素原子の平均総数は、少なくとも10.4であり、1つの実施形態においては、少なくとも10.8であり、1つの実施形態においては、少なくとも約11であり、1つの実施形態においては、少なくとも約11.5であり、そして、1つの実施形態においては、少なくとも約12である。1つの実施形態において、1つ以上のリン含有化合物についての R^1 および R^2 における炭素原子の平均総数は、約100までであり、1つの実施形態においては、約60までであり、そして、1つの実施形態においては約24までである。1つの実施形態において、組成物中の全てのリン含有金属塩（特に、ジアルキルチオリン酸亜鉛）により供給される R^1 および R^2 ヒドロカルビル基の34モル%未満は、4個以下の炭素原子を含有するか、あるいは、3個以下の炭素原子を含有する。他の実施形態において、全てのこのようなヒドロカルビル基の40モル%未満または36モル%未満または31モル%未満は、4個以下または3個以下の炭素原子を含有する。 R^1 および R^2 は、独立して、約3個～約50個の炭素原子、または約3個～約12個、もしくは約3個～約10個の炭素原子、1つの

40

50

実施形態においては、約4個～約50個の炭素原子、1つの実施形態においては、約5個～約50個の炭素原子、そして、1つの実施形態においては、約6個～約50個の炭素原子のヒドロカルビル基を含有する。R¹およびR²は独立して、アルキル基、アルケニル基、芳香族基、またはこれらの2つ以上の混合物である。R¹およびR²は、1つ以上の第一級アルコール、1つ以上の第二級アルコール、または少なくとも1つの第一級アルコールと少なくとも1つの第二級アルコールの混合物由来であり得る。特定の実施形態において、60モル%より多い（例えば、少なくとも70モル%または少なくとも73モル%）の、リン含有金属塩により供給される全てのR¹基およびR²基が、第二級アルコール由来である。R¹およびR²は、互いに同じであり得るが、これらは、異なり得、どちらかまたは両方が混合物であり得る。R¹およびR²の例としては、イソプロピル、4 - メチル - 2 - ペンチル、イソオクチル、2 - エチルヘキシル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ドデセニル、フェニル、ナフチル、アルキルフェニル、アルキルナフチル、フェニルアルキル、ナフチルアルキル、アルキルフェニルアルキル、アルキルナフチルアルキル、およびこれらの混合物が挙げられる。

10

【0058】

1つの実施形態において、リン含有化合物は、4 - メチル - 2 - ペンチルアルコール由来のジアルキルジチオホスフェートである。

【0059】

1つの実施形態において、2つ以上のリン含有化合物が、潤滑油組成物中で用いられ、そして、潤滑油組成物が機関に添加される時点で、潤滑油組成物中に存在する、少なくとも約80重量%、1つの実施形態においては、少なくとも約90重量%、1つの実施形態においては、少なくとも約95重量%、1つの実施形態においては、少なくとも約98重量%のリンが、式(I)により表される化合物中に存在し、ここで、R¹およびR²が、独立して約6～約18個の炭素原子のヒドロカルビル基（例えば、アルキルまたはアルケニル）である。

20

【0060】

1つの実施形態において、リン含有化合物の以下の混合物が用いられる：約70～約99モル%の4 - メチル - 2 - ペンチルアルコール由来のジアルキルジチオホスフェート；および約1～約30モル%の、約60モル%のイソプロピルアルコールと約40モル%の4 - メチル - 2 - ペンチルアルコールのアルコール混合物由来のジアルキルジチオホスフェート。

30

【0061】

式(I)により表されるリン含有化合物の金属塩としては、グループIA、IIAまたはIIBの金属、アルミニウム、鉛、スズ、鉄、モリブデン、コバルト、ニッケルまたはビスマスを含有するこれらの塩が挙げられる。亜鉛が特に有用な金属である。1つの実施形態において、金属はマグネシウムでない。これらの塩は、中性塩または過塩基塩であり得る。

【0062】

リン含有金属塩は、約0.12重量%まで、1つの実施形態においては、約0.03重量%～約0.12重量%、1つの実施形態においては、約0.03重量%～約0.10重量%、1つの実施形態においては、約0.03重量%～約0.08重量%、そして、1つの実施形態においては、約0.03重量%～約0.05重量%の範囲のリン濃度を有する潤滑油組成物を提供するのに十分な濃度で、潤滑油組成物中で用いられ得る。

40

【0063】

（アシル化窒素含有化合物）

アシル化窒素含有化合物は、少なくとも1つのカルボン酸アシル化剤をアミノ化合物と反応させることによって作製され得る。アシル化剤は、イミド結合、アミド結合、アミジン結合または塩結合を介してアミノ化合物に連結され得る。少なくとも10個の脂肪族炭素原子からなる置換基は、分子のカルボン酸アシル化剤由来の部分または、分子のアミノ化合物由来の部分のいずれかであり得る。

50

【0064】

少なくとも約10個の脂肪族炭素原子を含有する例示的な置換基としては、*n*-デシル、*n*-ドデシル、テトラプロピレン、*n*-オクタデシル、オレイル、クロロオクタデシル、トリイコンタニルなどが挙げられる。一般に、これらの置換基は、2個～約10個の炭素原子を有するモノオレフィンまたはジオレフィンのホモポリマーまたはインターポリマー（例えば、コポリマー、ターポリマー）から作製されるヒドロカルビル基（例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、ブタジエン、イソブレン、1-ヘキサン、1-オクタンなど）である。代表的には、これらのオレフィンは、1-モノオレフィンである。この置換基はまた、このようなホモポリマーまたはインターポリマーのハロゲン化（例えば、塩化または臭化）アナログ由来であり得る。

10

【0065】

置換基に有用な供給源は、ルイス酸触媒（例えば、三塩化アルミニウム、三フッ化臭素）の存在下で、約35重量%～約75重量%のブテン含量および約30重量%～約60重量%のイソブテン含量を有する精製ストリームC4の重合により得られるポリ（イソブテン）である。これらのポリブテンは、する主なイソブテンの反復単位を含有する。

【0066】

1つの実施形態において、置換基は、高いメチルビニリデン異性体含量を有するポリイソブテン（すなわち、少なくとも約50%のメチルビニリデン、そして、1つの実施形態において、少なくとも約70%のメチルビニリデン）由来のイソブテン基である。適切な高メチルビニリデンポリイソブテンは、三フッ化臭素触媒を用いて調製されるものを含む。

20

【0067】

アシル化剤は、ギ酸およびそのアシル誘導体から、約5,000個、約10,000個または約20,000個の炭素原子の高分子量脂肪族基を有するアシル化剤へと変化し得る。1つの実施形態において、アシル化剤は、ヒドロカルビル置換コハク酸またはヒドロカルビル置換基およびコハク酸基を含有する無水物であり、ここで、この置換基は、ポリアルケン（例えば、ポリイソブテン）由来である。酸または無水物は、その構造内に、各置換基等量につき少なくとも平均約0.9のコハク酸基の存在、そして、1つの実施形態において、各置換基等量につき約0.9～約2.5のコハク酸基の存在により特徴付けられ得る。ポリアルケンは、少なくとも約700、1つの実施形態においては、約700～約3000、1つの実施形態においては、約900～約2200の数平均分子量（

30

【0068】

【数1】

$$\overline{M}_w$$

）を有し得る。重量平均分子量（ M_w ）と（ M_n ）との比（すなわち、 M_w / M_n ）は、約1～約10、1つの実施形態においては、約1.5～約5、そして、1つの実施形態においては、約2.5～約5の範囲であり得る。本発明の目的のために、等量の置換基の数は、置換基が由来するポリアルケンの M_n 値を、置換クエン酸または無水物中に存在する置換基の総重量で割ることによって得られる商に対応する数であると考えられる。

40

【0069】

アミノ化合物は、その構造中の少なくとも1つのHN<基の存在により特徴付けられ得、モノアミンまたはポリアミンであり得る。2つ以上のアミノ化合物の混合物は、1つ以上のアシル化剤での反応において使用され得る。1つの実施形態において、アミノ化合物は、少なくとも1つの第一級アミノ基（すなわち、 $-NH_2$ ）を含む。1つの実施形態において、アミンは、ポリアミン（例えば、少なくとも2つの $-NH-$ 基を含むポリアミンであって、このいずれかまたは両方が第一級アミンまたは第二級アミンである）である。アミンは、脂肪族、環式脂肪族、芳香族または複素環式アミンであり得る。ヒドロキシ置換アミン（例えば、アルコールアミン（例えば、モノアミンまたはジエタノールアミン））および、このようなアミンのヒドロキシ（ポリヒドロカルビルオキシ）アナログが使用

50

され得る。

【 0 0 7 0 】

とりわけ有用なアミンは、アルキレンポリアミン（ポリアルキレンポリアミンを含む）である。アルキレンポリアミンは、以下の式

【 0 0 7 1 】

【 化 1 3 】



により表されるものであって、ここで式（VII）において、 n は 1 ～ 約 14 であり；各 R は独立して、水素原子、ヒドロカルビル基または約 30 個までの原子を有するヒドロキシ置換もしくはアミン置換ヒドロカルビル基であるか、あるいは、異なる窒素原子上の 2 つの R 基と一緒に連結して U 基を形成し得、但し少なくとも 1 つの R 基が水素原子であり、 U が約 2 個～約 10 個の炭素原子のアルキレン基である。 U は、エチレンまたはプロピレンであり得る。各 R が水素またはアミノ置換ヒドロカルビル基であり、エチレンポリアミンを有するアルキレンポリアミンおよびエチレンポリアミンの混合物が有用である。通常、 n は約 2 ～ 約 10 の平均値を有する。このようなアルキレンポリアミンとしては、メチレンポリアミン、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、ペンチレンポリアミン、ヘキシレンポリアミン、ヘプチレンポリアミンなどが挙げられる。このようなアミンの高級ホモログおよび関連のアミノアルキル置換ピペラジンがまた含まれる。

【 0 0 7 2 】

有用なアルキレンポリアミンとしては、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、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ジ（ヘプタメチレン）トリアミン、トリプロピレンテトラミン、トリメチレンジアミン、ジ（トリメチレン）トリアミン、 N - （2 - アミノエチル） - ピペラジン、1, 4 - ビス（2 - アミノエチル）ピペラジンなどが挙げられる。2 つ以上の上記アルキレンアミンを縮合させることによって得られるもののような高級なホモログが、使用され得る。上記ポリアミンの任意の 2 つ以上の混合物が、使用され得る。

【 0 0 7 3 】

有用なポリアミンとしては、ストリッピングポリアミン混合物から生じるポリアミンが挙げられる。この例において、低分子量のポリアミンおよび揮発性の汚染物が、アルキレンポリアミン混合物から除去されて、しばしば「ポリアミンボトムス」と称される残留物を残す。一般に、アルキレンポリアミンボトムスは、約 2 重量%未満、そして 1 つの実施形態においては、約 1 重量%未満の、約 200 未満で沸騰する材料を有すると特徴付けられ得る。

【 0 0 7 4 】

アシル化窒素含有化合物としては、アミン塩、アミド、イミド、アミジン、アミジン酸、アミジン塩およびイミダゾリン、ならびにこれらの混合物が挙げられる。アシル化窒素含有化合物を、アシル化剤およびアミノ化合物から調製するために、一種以上のアシル化剤および一種以上のアミノ化合物が、必要に応じて、通常は液体の、実質的に不活性な有機液体溶媒 / 希釈剤の存在下で、80 ～ 反応物または生成物のいずれかの分解点までの範囲の温度（しかし、通常は約 100 ～ 約 300 の範囲であるが、但し、300 は、反応物または生成物のいずれかの分解点を超えない）で加熱され得る。約 125 ～ 約 250 の温度が使用され得る。アシル化剤およびアミノ化合物は、アシル化剤 1 当量あたり、約 0.5 ～ 約 3 モルのアミノ化合物を提供するために十分な量で、反応され得る。アシル化剤の当量数は、そこに存在するカルボキシル基の数と共に変動する。アシル化剤の当量数を決定する際に、カルボン酸アシル化剤として反応し得ないカルボキシ官能性は

、排除される。しかし、一般に、アシル化剤中の各カルボキシ基に対して、1当量のアシル化剤が存在する。

【0075】

本発明の少なくとも1つの実施形態において、比較的高いTBNを有するアシル化室素含有化合物の、潤滑油組成物中での使用は、この組成物中で使用されるリンの揮発度を低下させる傾向があることが、予測不可能に発見された。従って、本発明の1つの実施形態において、アシル化室素含有化合物は、少なくとも約2、そして1つの実施形態において、約2～約30、そして1つの実施形態において、約5～約30、そして1つの実施形態において、約10～約20のTBNを有する。

【0076】

アシル化室素含有化合物は、潤滑油組成物中で、約1重量%～約20重量%、そして1つの実施形態において、約1重量%～約10重量%、そして1つの実施形態において、約1重量%～約5重量%の範囲の濃度で使用され得る。

【0077】

(さらなる潤滑油添加剤)

潤滑油組成物はまた、当該分野において公知である他の潤滑剤添加剤を含有し得る。これらとしては、例えば、腐食防止剤、酸化防止剤、粘度改質剤、分散粘度指数改質剤、流動点降下剤、摩擦改質剤、上で議論されたもの以外の抗磨耗剤、上で議論されたもの以外のEP剤、上で議論されたもの以外の分散剤、上で議論されたもの以外の界面活性剤、流動度改質剤、銅不動体化剤、消泡剤などが挙げられる。上記添加剤の各々は、使用される場合、潤滑剤の所望の特性を与えるために機能的に有効な量で使用される。一般に、これらの添加剤の各々の濃度は、使用される場合、潤滑油組成物の総重量に基づいて、約0.001重量%～約20重量%の範囲であり、そして1つの実施形態において、約0.01重量%～約10重量%の範囲である。

【0078】

(濃縮物および希釈剤)

上記潤滑油添加剤は、基油に直接添加されて、潤滑油組成物を形成し得る。しかし、1つの実施形態において、添加剤の1種以上が、実質的に不活性な、通常は液体の有機希釈剤(例えば、鉱油、合成油、ナフサ、アルキル化(例えば、 C_{10} ～ C_{13} アルキル)ベンゼン、トルエンまたはキシレン)で希釈されて、添加剤濃縮物を形成する。これらの濃縮物は、通常、約1重量%～約99重量%のこのような希釈剤を含み、そして1つの実施形態においては、10重量%～90重量%のこのような希釈剤を含む。この濃縮物は、基油に添加されて、潤滑油組成物を形成し得る。

【実施例】

【0079】

(実施例C-1および実施例1)

Sequence IIIF Test Procedureを使用する機関試験を、表1において同定される潤滑油を使用して実施する。実施例1は、本発明の範囲内であるが、実施例C-1は、本発明の範囲内ではなく、比較の目的で提供される。表Iにおいて、他に示されない限り、全ての数値は、重量%である。

【0080】

10

20

30

40

【表 1】

表 1

例	C-1	1
基油：2種の Group II 基油の混合物 (1) 4.5 mm ² /s (cSt) @ 100 °C, wt% (2) 6.0 mm ² /s (cSt) @ 100 °C, wt% 合わせた基油の粘度, mm ² /s (cSt) @100 °C	90 10 4.6	90 10 4.6
合わせた基油の濃度	81.35	81.22
粘度改質剤：油中に分散されたオレフィン コポリマーとして同定される、Lubrizol から 入手可能な LZ7070D (91% 希釈油)	8.00	8.00
流動点降下剤：油中に分散された メタクリレートコポリマーとして同定される、 Lubrizol から入手可能な LZ7742 (35% 希釈油)	0.15	0.15
分散剤：油中に分散された、ポリイソブチレン (Mn=2000) 置換無水コハク酸およびポリエチレン アミン由来のスクシンイミド, TBN=15 (45% 希釈油)	5.10	5.10
希釈油	0.50	0.50
EP/抗磨耗剤添加剤：60% イソプロピルアルコール および 40% 4-メチル-2-ペンチルアルコール由来の ジアルキルジチオリン酸亜鉛, TBN=5 (9% 希釈油)	0.73	—
EP/抗磨耗剤添加剤：4-メチル-2-フェニルアルコール 由来のジアルキルジチオリン酸亜鉛, TBN=5 (8% 希釈油)	—	0.86
酸化防止剤：ノニル化ジフェニルアミン	1.0	1.0
酸化防止剤：油で分散された、13.9% 硫黄を含む 硫化オレフィン (5% 希釈油)	0.44	0.44
酸化防止剤：アクリル酸ブチルで置換されたジ- ブチルフェノール	1.2	1.2
界面活性剤：油中に分散された硫酸カルシウム、 TBN=300 (42% 希釈油)	0.88	0.88
界面活性剤：油中に分散された硫酸カルシウム、 TBN=400 (42% 希釈油)	0.65	0.65
消泡剤：油中に分散されたポリジメチルシロキサン (87.5% 希釈油)	89ppm	89ppm
粘性等級	5W-30	5W-30
試験の開始時の油の化学分析 Ca P	0.1925 0.0764	0.1947 0.0685

各機関試験の経過の間、クランク室油内のカルシウムおよびリンの濃度を、10時間ごとに測定する。これらの測定から、クランク室内に残ったリンの重量% (% P r e t e n t i o n) は、以下の式を使用して計算される：

【 0 0 8 1 】

【化 1 4】

$$\%P_{\text{retention}} = \left[\frac{(\%wt P_t)(\%wt M_{\text{new}})}{(\%wt P_{\text{new}})(\%wt M_t)} \right] \times 100$$

ここで：

% wt P_t は、Sequence III F Test Procedure を使用する試験の t 時間の終了時の、クランク室内の潤滑油組成物中のリンの重量%であり；

10

% wt M_{new} は、Sequence III F Test Procedure を使用する試験の開始時の、クランク室内の潤滑油組成物中のカルシウムの重量%であり；

% wt P_{new} は、Sequence III F Test Procedure を使用する試験の開始時の、クランク室内の潤滑油組成物中のリンの重量%であり；そして

% wt M_t は、Sequence III F Test Procedure を使用する試験の t 時間の終了時の、クランク室内の潤滑油組成物中のカルシウムの重量%である。

20

【0082】

これらの機関試験の結果を、図1に示す。この図は、各機関試験について、時間に対して $P_{\text{retention}}$ の%をプロットする。これらの結果は、実施例C-1において使用される潤滑油組成物と比較される場合の、実施例1において使用される潤滑油組成物についての、リン保持の有意な改善を示す。機関の作動の間にクランク室内に保持されるリンの量は、排出ガスと共にクランク室から失われるリンの量の、間接的な尺度である。例えば、実施例1において、試験の50時間後、86.7重量%のリンが、クランク室内に保持され、一方で、13.3重量%が、排出ガスと共に運び去られる。同様に、実施例C-1に関して、試験の50時間後、69.2重量%のリンが、クランク室油内に保持され、一方で、30.8重量%が、排出ガスと共に運び去られる。実施例1において発生される排出ガスは、希薄なリン含有排出ガスであり、一方で、実施例C-1において発生される排出ガスは、希薄なリン含有排出ガスではない。

30

【0083】

(実施例2~7)

一連の潤滑調合物を調製する：各々が、以下を含有する：

約84.5重量%の油であって、優先的に、API Group II基油、100での全体の粘度 $4.5 \text{ mm}^2/\text{s} (\text{cSt})$ ；

5% (慣用的な希釈油を含む) のオレフィンコポリマー粘度改質剤；

0.15% (希釈油を含む) のポリマー性流動点降下剤；

5.1% (希釈油を含む) のスクシンイミド分散剤；

40

0.4%の摩擦改質剤；

2.0%の酸化防止剤；

1.5% (希釈油を含む) のオーバーベース化カルシウム界面活性剤およびナトリウム界面活性剤；

0.15%のモリブデン含有酸化防止剤/摩擦改質剤；

0.35%の腐食防止剤；ならびに

100 ppmの市販の消泡剤。

【0084】

各調合物はまた、一種以上のジアルキルジチオリン酸亜鉛EP/抗磨耗剤(「ZDP」)を含有し、各例において、0.076重量%のリンを与える。ZDPの量および型は、

50

油なしの基礎での重量％で、以下に表ⅠⅠにおいて示される。

【 0 0 8 5 】

【表 2】

表 Ⅱ

例	2	3*	4	5	6*	7
ZDP #1	0.18	—	—	—	0.69	0.30
ZDP #2	0.61	—	0.27	0.41	—	0.47
ZDP #3	—	0.77	0.52	0.39	—	—
「R」基のモル%:						
C3	16	60	40	30	60	26
C6	84	—	33	50	40	74
C8	—	40	27	20	—	—
1つのリン酸部分あたりの 平均のC	11.05	10.00	10.64	11.00	8.40	10.44
PEI (mg P/L 油)	15	45	30	19	39	16

* 比較例

ZDP #1 - イソプロパノール (C3) および 4 - メチル - 2 - ペタノール (C6) (両方、第二級アルコール) を使用して調製された。

ZDP #2 - 4 - メチル - 2 - ペタノールを使用して調製された。

ZDP #3 - イソプロパノールおよび 2 - エチルヘキサノール (C8 の第一級アルコール) を使用して調製された。

「R」基のモル%は、全てのZDP成分によって提供される、示される炭素数を有する全てのヒドロカルビル基のモル%である。

【 0 0 8 6 】

表ⅠⅠにはまた、各サンプルについての Phosphorus Emissions Index Test (PEI) の結果が、1リットルの油あたりのリンのmgの観点で表されて、与えられる。この試験は、Noack揮発性試験 (ASTM D 5800) の Selby 改変に基づき、この試験において、揮発した油およびリンが、Selby - Noack 装置の受容器セクションに収集され、そして収集された物質が、誘導結合プラズマ分光法に供されて、リンの濃度が決定される。この試験は、<http://www.savantgroup.com/PhosIndex-v2.PDF> で入手可能な、13th International Colloquium Tribology - Lubricants, Materials, and Lubrication, Technische Akademie Esslingen, Stuttgart/Ostfildern, Germany, 2002年1月15~17日で提供された、T.W. Selby, 「Development and significance of the Phosphorus Emission Index of Engine Oils」、にさらに記載されている。より低いPEI値がより良好であるとみなされ、そして20以下の値が、特に良好であるとみなされる。

【 0 0 8 7 】

これらの結果は、1つのリン酸部分あたり平均10.4個の炭素原子を有するZDPを含むサンプルが、より低いリン放出を示すことを示す。C4以下のZDPによって供給されるヒドロカルビル基のモル%が、さらに34%未満であるサンプルは、最も低いリン放

出を示す。

【 0 0 8 8 】

本発明は、その好ましい実施形態に関連して説明されたが、その種々の改変が、本明細書を読む際に、当業者に明らかになることが理解されるべきである。従って、本明細書中に開示される本発明は、添付の特許請求の範囲の範囲内に入るような改変を網羅することが意図されることが、理解されるべきである。

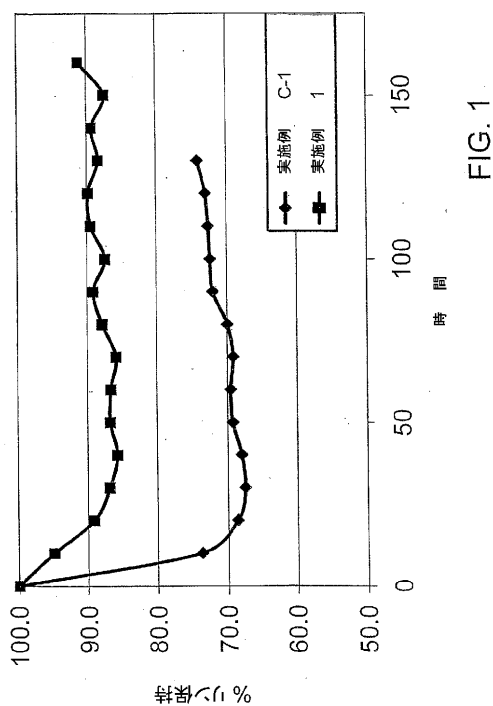
【図面の簡単な説明】

【 0 0 8 9 】

【図 1】図 1 は、実施例 C - 1 および実施例 1 について観察されたリン保持 % 対 時間のグラフである。

10

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 1 0 M	129/10	(2006.01)	C 1 0 M	129/10	
C 1 0 M	129/50	(2006.01)	C 1 0 M	129/50	
C 1 0 M	129/52	(2006.01)	C 1 0 M	129/52	
C 1 0 M	129/54	(2006.01)	C 1 0 M	129/54	
C 1 0 M	129/92	(2006.01)	C 1 0 M	129/92	
C 1 0 M	133/16	(2006.01)	C 1 0 M	133/16	
C 1 0 M	135/10	(2006.01)	C 1 0 M	135/10	
C 1 0 M	135/12	(2006.01)	C 1 0 M	135/12	
C 1 0 M	137/06	(2006.01)	C 1 0 M	137/06	
C 1 0 M	137/10	(2006.01)	C 1 0 M	137/10	A
C 1 0 M	159/20	(2006.01)	C 1 0 M	159/20	
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	10/02	(2006.01)	C 1 0 N	10:02	
C 1 0 N	10/04	(2006.01)	C 1 0 N	10:04	
C 1 0 N	30/00	(2006.01)	C 1 0 N	30:00	Z
C 1 0 N	30/04	(2006.01)	C 1 0 N	30:04	
C 1 0 N	40/25	(2006.01)	C 1 0 N	40:25	
C 1 0 N	70/00	(2006.01)	C 1 0 N	70:00	

(74)代理人 100113413

弁理士 森下 夏樹

(72)発明者 ウィルク, メロディー エー.

アメリカ合衆国 オハイオ 44095, ティンバーレイク, イースト ショア ブールバード 90

(72)発明者 チャンパーリン, ウィリアム ビー., ザ サード

アメリカ合衆国 オハイオ 44094, カートランド, イーグル ロード 8106

(72)発明者 ケリー, ジャック シー.

アメリカ合衆国 オハイオ 44023, チャグリッ フォールズ, ペッパーミル ラン 8680

(72)発明者 アブラハム, ウィリアム ディー.

アメリカ合衆国 オハイオ 44121, サウス ユークリッド, メリーマウンド ロード 3835

審査官 安田 周史

(56)参考文献 特開2000-319682(JP,A)

特開平09-235579(JP,A)

特開平09-194866(JP,A)

特開平06-207191(JP,A)

国際公開第01/044419(WO,A1)

特開平02-028294(JP,A)

特開2000-063871(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10M 101/02

C10M 105/04

C10M 107/02
C10M 129/10
C10M 129/50
C10M 129/52
C10M 129/54
C10M 129/92
C10M 133/16
C10M 135/10
C10M 135/12
C10M 137/06
C10M 137/10
C10M 159/20
C10M 159/22
C10M 159/24