

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第6823923号
(P6823923)

(45) 発行日 令和3年2月3日(2021. 2. 3)

(24) 登録日 令和3年1月14日(2021.1.14)

(51) Int.Cl.

F I

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 159/22 (2006.01) C 1 O M 159/22

C 1 O M 133/12 (2006.01) C 1 O M 133/12

C 1 O M 137/10 (2006.01) C 1 O M 137/10 A

請求項の数 14 外国語出願 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-222574 (P2015-222574)	(73) 特許権者	501381217
(22) 出願日	平成27年11月13日(2015.11.13)		シェブロン・オロナイト・テクノロジー・
(65) 公開番号	特開2016-104857 (P2016-104857A)		ビー・ブイ・
(43) 公開日	平成28年6月9日(2016.6.9)		オランダ王国、ロッテルダム、3196
審査請求日	平成30年11月9日(2018.11.9)		KD フォンデリンゲンブラート、ペトロ
(31) 優先権主張番号	14/541, 959		リウムウェフ 32
(32) 優先日	平成26年11月14日(2014.11.14)	(74) 代理人	110000855
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		特許業務法人浅村特許事務所
		(72) 発明者	ヴィルヘルムス ペトリュス アントニー
			ファン ホウテン
			アメリカ合衆国、カリフォルニア、サン
			ラモン、ボリンジャー キャニオン ロー
			ド 6001
		審査官	三須 大樹
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低硫黄船舶用留出燃料タンクピストンエンジンオイル組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の (a) 及び (b) :

- (a) 主要量のグループ I 基油及び／又はグループ I I 基油 ;
- (b) 以下の (1) 及び (2) を含む清浄剤組成物 :
- (1) 直鎖状アルキル置換ヒドロキシ安息香酸の過塩基化塩を含む中過塩基化清浄剤であって、前記アルキル基の少なくとも 90 モル % が C₂₀ 以上であり、そして活性成分に基づく前記中過塩基化清浄剤の TBN が約 100 mg KOH / g から 300 mg KOH / g である前記中過塩基化清浄剤 ; 及び
- (2) 直鎖状アルキル置換ヒドロキシ安息香酸の過塩基化塩を含む高過塩基化清浄剤であって、前記アルキル基の少なくとも 90 モル % が C₂₀ 以上であり、そして活性成分に基づく前記高過塩基化清浄剤の TBN が約 300 mg KOH / g より高い前記高過塩基化清浄剤
- を含む低硫黄船舶用留出燃料タンクピストンディーゼルエンジン潤滑油組成物であって、
- 前記中過塩基化清浄剤の重量 % 対前記高過塩基化清浄剤の重量 % の比が、約 0.1 : 1 から 10 : 1 であり ;
- 前記組成物の TBN が、30 mg KOH / g 未満であり ;
- 前記組成物が、以下の (i) 及び (ii) を含まず :
- (i) 少なくとも 50 モル % の、C₁₄ ~ C₁₈ であるアルキル基を有するアルキル

置換ヒドロキシ安息香酸の塩を含む過塩基化清浄剤；及び

(i i) 硫化金属アルキルフェネートを含む清浄剤、並びに

更に、前記組成物が、アルキル置換ヒドロキシ安息香酸の塩を含有しない清浄剤を含有しない、

上記低硫黄船舶用留出燃料トランクピストンディーゼルエンジン潤滑油組成物。

【請求項 2】

前記低硫黄船舶用留出燃料が、0.1 重量%未満の硫黄を含む、請求項 1 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 3】

前記成分 (1) 及び (2) におけるアルキル基が、 C_{20} から C_{28} である、請求項 1 に記載の潤滑油組成物。 10

【請求項 4】

前記組成物が、アミン系抗酸化剤を含む、請求項 1 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 5】

前記アミン系抗酸化剤が、ジフェニルアミン、フェニルアルファナフチルアミン、N, N-ジ (アルキルフェニル) アミン、アルキル化フェニレンジアミン、アルキル化ジフェニルアミン、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 4 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 6】

前記潤滑油組成物が、ジアルキルジチオリン酸亜鉛及びジアリールジチオリン酸亜鉛からなる群から選択される第 2 級ジアルキルジチオリン酸亜鉛を含む、請求項 1 に記載の潤滑油組成物。 20

【請求項 7】

前記組成物が、スルホン酸の塩を含有せず、かつアルキル置換ヒドロキシ安息香酸の塩を含有しないアルキルフェノール清浄剤を含有しない、請求項 1 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 8】

以下の (a) 及び (b) :

(a) エンジンに低硫黄船舶用留出燃料を燃料供給すること、及び

(b) 前記エンジンを潤滑油組成物で潤滑すること；

を含むトランクピストンエンジンを運転する方法であって、 30

前記潤滑油組成物が、

(1) 主要量のグループ I 基油及び／又はグループ II 基油；

(2) 以下の (i) 及び (i i) を含む清浄剤組成物：

(i) 直鎖状アルキル置換ヒドロキシ安息香酸の過塩基化塩を含む中過塩基化清浄剤であって、前記アルキル基の少なくとも 90 モル%が C_{20} 以上であり、そして活性成分に基づく前記中過塩基化清浄剤の TBN が約 100 mg KOH / g から 300 mg KOH / g である前記中過塩基化清浄剤；及び

(i i) 直鎖状アルキル置換ヒドロキシ安息香酸の過塩基化塩を含む高過塩基化清浄剤であって、前記アルキル基の少なくとも 90 モル%が C_{20} 以上であり、そして活性成分に基づく前記高過塩基化清浄剤の TBN が約 300 mg KOH / g より高い前記高過塩基化清浄剤 40

を含み、

前記中過塩基化清浄剤の重量%対前記高過塩基化清浄剤の重量%の比が、約 0.1 : 1 から 10 : 1 であり；

前記組成物の TBN が、30 mg KOH / g 未満であり；

前記組成物が、以下の (i) 及び (i i) を含まず：

(i) 少なくとも 50 モル%の、 C_{14} ~ C_{18} であるアルキル基を有するアルキル置換ヒドロキシ安息香酸の塩を含む過塩基化清浄剤；及び

(i i) 硫化金属アルキルフェネートを含む清浄剤、並びに

更に、前記組成物がアルキル置換ヒドロキシ安息香酸の塩を含有しない清浄剤を含有し 50

ない、

上記トランクピストンエンジンを運転する方法。

【請求項 9】

前記低硫黄船舶用留出燃料が、0.1重量%未満の硫黄を含む、請求項 8に記載の方法。

【請求項 10】

前記成分(1)及び(2)におけるアルキル基が、 C_{20} から C_{28} である、請求項 8に記載の方法。

【請求項 11】

前記組成物が、アミン系抗酸化剤を含む、請求項 8に記載の方法。

10

【請求項 12】

前記アミン系抗酸化剤が、ジフェニルアミン、フェニルアルファナフチルアミン、N,N-ジ(アルキルフェニル)アミン、アルキル化フェニレンジアミン、アルキル化ジフェニルアミン及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 11に記載の方法。

【請求項 13】

前記潤滑油組成物が、ジアルキルジチオリン酸亜鉛及びジアリールジチオリン酸亜鉛からなる群から選択される第2級ジアルキルジチオリン酸亜鉛を含む、請求項 8に記載の方法。

【請求項 14】

前記組成物が、スルホン酸の塩を含有せず、かつアルキル置換ヒドロキシ安息香酸の塩を含有しないアルキルフェノール清浄剤を含有しない、請求項 8に記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、全体的に、低硫黄留出燃料と共に用いるために設計されたトランクピストンエンジンオイル組成物であって、潤滑油が低塩基価を有するが、酸化安定性、粘度増加抑制、及び改良された清浄性能を提供することができるトランクピストンエンジンオイル組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

30

トランクピストンエンジンは、一般的に、中速度(300~1000rpm)、4ストロークエンジンであり、ここでは単一の潤滑油が、エンジンの全領域の潤滑のために使用される。これは、クロスヘッドのシリンダー内とクランクケース内とで別の潤滑剤を使用することができるクロックヘッドエンジンとは対照的である。従って、トランクピストンエンジンオイル(TPEO)は、燃料の相溶性、酸化安定性、粘度増加抑制、及び清浄性について独自の要件を有する。

【0003】

伝統的に、トランクピストンエンジンの運転に使用される燃料油は、重質船舶用残渣燃料から低硫黄留出燃料までの範囲に亘る。最近、健康および環境問題に起因して、将来的にトランクピストンエンジンの運転のために低硫黄燃料の使用を義務付ける規則が設けられる可能性が高まってきた。低硫黄残渣燃料を使用するためには、精油所にて、妥当な価格と労力とで残渣燃料中の硫黄レベルを低下させられることが必要である。将来的に利用可能な十分な量の低硫黄残渣燃料油が存在するかどうか、又は、低硫黄留出燃料及びガス油がより広範に使用されるかどうか不明である。従って、低硫黄留出燃料と共に用いるために設計されたトランクピストンエンジンオイル組成物であって、潤滑油が低塩基価を有するが、酸化安定性、粘度増加抑制、及び改良された清浄性能を提供することができるトランクピストンエンジンオイル組成物を提供することが望ましい。

40

【0004】

添加剤、特に金属含有アルカリ性清浄剤添加剤は、酸性燃焼ガスを中和し、エンジンを清浄に維持し、潤滑剤と残渣燃料油との相溶性を確保し、そして粘度増加を抑制するため

50

に、長年 T P E O において使用されてきた。しかし、残渣燃料油と共に用いるために開発された添加剤技術を利用して配合された T P E O が、燃料の特性の相違及び燃料源の変化によるトランクピストンエンジンの環境の相違のため、実際に将来の低硫黄留出船舶用燃料に対して最適であるかどうかは、依然として不明確である。

【0005】

重質船舶用残渣燃料又は低硫黄留出燃料のいずれかを用いてトランクピストンエンジンを運転するための重要な性能パラメーターには、ピストン冷却ギャラリ（アンダークラウンとしても知られている）の堆積物の抑制、ピストンリングパック（これにはリング、ランド及びグループが含まれる。）の堆積物の抑制、粘度増加の抑制、及びスラッジの抑制が含まれる。船舶用残渣燃料を用いる運転の場合、これらの性能パラメーターは、ほぼ排他的に、船舶用残渣燃料からのアスファルテン汚染の影響を受ける。

10

【0006】

しかし、留出燃料を用いる運転の場合、燃料が有意なアスファルテンを含有しない場合、これらの性能パラメーターは留出燃料からの燃焼副生成物の影響を受ける。従って、船舶用残渣燃料を使用する場合と、低硫黄留出燃料を使用する場合とで、運転されるエンジンに対する要件は非常に異なっている。その結果、このために、留出燃料を用いる運転から船舶用残渣燃料を用いる運転へ又はその逆に、配合特性の看做し代用はできない。船舶用残渣燃料を用いる運転に対して最適な性能をもたらすように特別に設計された配合によって、留出燃料を用いる運転に対しても許容できる性能がもたらされるものと当然に期待することはできない。例えば、高硫黄船舶用残渣燃料による運転用に最適化された伝統的な 70 T B N 船舶用シリンダー潤滑油配合物を 40 T B N 船舶用シリンダー潤滑油配合物に下方処理（down-treating）することによって、低硫黄船舶用シリンダー潤滑油を用いる運転に対する許容できない性能をもたらすことがわかった。更に、高硫黄船舶用残渣燃料による運転用に最適化された伝統的な 70 T B N 船舶用シリンダー潤滑油配合物を、更に低い T B N 船舶用シリンダー潤滑油配合物に下方処理することもまた、留出燃料を用いる運転に対する許容できない性能をもたらすことが見出された。

20

【発明の概要】

【0007】

本発明の一実施態様に従って、以下が提供される。

以下の（a）及び（b）：

30

（a）主要量のグループ I 基油及び／又はグループ II 基油；

（b）以下の（1）及び（2）を含む清浄剤組成物：

（1）直鎖状アルキル置換ヒドロキシ安息香酸の過塩基化塩を含む中過塩基化清浄剤であって、前記アルキル基の少なくとも 90 モル％が C_{20} 以上であり、そして活性成分に基づく前記中過塩基化清浄剤の T B N が約 100 mg KOH / g から 300 mg KOH / g である前記中過塩基化清浄剤；及び

（2）直鎖状アルキル置換ヒドロキシ安息香酸の過塩基化塩を含む高過塩基化清浄剤であって、前記アルキル基の少なくとも 90 モル％が C_{20} 以上であり、そして活性成分に基づく前記高過塩基化清浄剤の T B N が約 300 mg KOH / g より高い前記高過塩基化清浄剤

40

を含む低硫黄船舶用留出燃料トランクピストンディーゼルエンジン潤滑油組成物であって、

前記中過塩基化清浄剤の重量％対前記高過塩基化清浄剤の重量％の比が、約 0.1 : 1 から 10 : 1 であり；

前記組成物の T B N が、30 mg KOH / g 未満であり；

前記組成物が、以下の（i）及び（ii）を含まず：

（i）少なくとも 50 モル％の、 C_{14} ～ C_{18} であるアルキル基を有するアルキル置換ヒドロキシ安息香酸の塩を含む過塩基化清浄剤；及び

（ii）硫化金属アルキルフェナートを含む清浄剤、並びに

更に、前記組成物が、アルキル置換ヒドロキシ安息香酸の塩を含有しない清浄剤を含有

50

しない、

上記低硫黄船舶用留出燃料トランクピストンディーゼルエンジン潤滑油組成物。

【0008】

本発明の別の実施態様に従って、以下が提供される。

以下の (a) 及び (b) :

(a) エンジンに低硫黄船舶用留出燃料を燃料供給すること、及び

(b) 前記エンジンを潤滑油組成物で潤滑すること；

を含むトランクピストンエンジンを運転する方法であって、
前記潤滑油組成物が、

(1) 主要量のグループ I 基油及び／又はグループ II 基油；

(2) 以下の (i) 及び (i i) を含む清浄剤組成物；

(i) 直鎖状アルキル置換ヒドロキシ安息香酸の過塩基化塩を含む中過塩基化清
浄剤であって、前記アルキル基の少なくとも 90 モル％が C_{20} 以上であり
、そして活性成分に基づく前記中過塩基化清浄剤の TBN が約 100 mg KOH / g から 300 mg KOH / g である前記中過塩基化清浄剤；及び

(i i) 直鎖状アルキル置換ヒドロキシ安息香酸の過塩基化塩を含む高過塩基化
清浄剤であって、前記アルキル基の少なくとも 90 モル％が C_{20} 以上であ
り、そして活性成分に基づく前記高過塩基化清浄剤の TBN が約 300 mg
KOH / g より高い前記高過塩基化清浄剤

を含み、

前記中過塩基化清浄剤の重量％対前記高過塩基化清浄剤の重量％の比が、約 0.1 : 1
から 10 : 1 であり；

前記組成物の TBN が、30 mg KOH / g 未満であり；

前記組成物が、以下の (i) 及び (i i) を含まず：

(i) 少なくとも 50 モル％の、 $C_{14} \sim C_{18}$ であるアルキル基を有するアルキ
ル置換ヒドロキシ安息香酸の塩を含む過塩基化清浄剤；及び

(i i) 硫化金属アルキルフェネートを含む清浄剤、並びに

更に、前記組成物がアルキル置換ヒドロキシ安息香酸の塩を含有しない清浄剤を含有し
ない、

上記トランクピストンエンジンを運転する方法。

【0009】

次に、上記清浄剤組成物を含む低硫黄留出燃料で動作するトランクピストンエンジンの
潤滑用に設計された船舶用トランクピストンエンジン潤滑油組成物により、酸化安定性、
粘度増加抑制、及び高温清浄性の領域において最適な性能に至ることは、驚くべき発見で
あった。更に、アミン系抗酸化剤の添加により、酸化安定性及び粘度増加抑制の領域にお
ける性能が一層改良されることを発見した。

【0010】

定義

以下の用語は、本明細書を通して使用され、特に断りのない限り以下の意味を有する。
定義されていないいずれの用語、略語又は省略表現も、本出願の提出と同時期の当業者に
よって使用される通常の意味を有すると理解される。

【0011】

「主要量」(“a major amount”) の潤滑粘度の油は、少なくとも約 4
0 重量％の、潤滑油組成物中の油の濃度を指す。幾つかの実施態様では、「主要量」の潤
滑粘度の油は、少なくとも約 50 重量％、少なくとも約 60 重量％、少なくとも約 70 重
量％、少なくとも約 80 重量％、又は少なくとも約 90 重量％の、潤滑油組成物中の油の
濃度を指す。

【0012】

「残渣燃料」(“residual fuel”) は、炭素残渣を有する大型船舶用エ
ンジンにおける可燃性物質であって、前記炭素残渣は国際標準化機構仕様書 (ISO) 1

10

20

30

40

50

0370で定義されているようなものであり、少なくとも2.5重量%（例えば、少なくとも5重量%、又は少なくとも8重量%）（燃料の全重量に対して）であり、50℃における粘度が14.0 cStより高く、例えば、国際標準化機構仕様書ISO 8217:2005「石油製品 - 燃料（クラスF） - 船舶用燃料の仕様書」で定義されている船舶用残渣燃料を指し、その内容を、全体的に本明細書に援用する。残渣燃料は、主に原油蒸留の非沸騰留分である。製油所の蒸留プロセスにおける圧力及び温度並びに原油の種類に応じて、ボイルオフとなり得るガスオイルは多かれ少なかれ僅かに非沸騰留分に残り、種々の等級の残渣燃料を生じる。

【0013】

「船舶用残渣燃料」は、ISO 8217:2010国際標準に記載されるような船舶用残渣燃料の仕様に適合している燃料を指す。「低硫黄船舶用燃料」は、ISO 8217:2010仕様書に記載されるような船舶用残渣燃料の仕様に適合し、加えて、燃料の全重量に対して、約1.5重量%以下、又は約0.5重量%以下の硫黄を有する燃料を指し、その燃料は蒸留プロセスの残渣生成物である。

10

【0014】

留出燃料は、沸騰又は「蒸留」プロセスによって製油所にて分離される原油の石油留分から構成される。「船舶用蒸留燃料」は、ISO 8217:2010国際標準に記載されるような船舶用留出燃料の仕様に適合した燃料を指す。「低硫黄船舶用留出燃料」は、ISO 8217:2010国際標準に記載されるような船舶用留出燃料の仕様に適合し、加えて、燃料の全重量に対して、約0.1重量%以下又は0.05重量%以下、又は更に約0.005重量%以下の硫黄を有する燃料を指し、その燃料は蒸留プロセスにおける蒸留カットである。

20

【0015】

「高硫黄燃料」は、燃料の全重量に対して1.5重量%より多い硫黄を有する燃料を指す。

「従来のサリチレート系清浄剤」は、アルキル置換ヒドロキシ芳香族清浄剤を指し、少なくとも50容量%のアルキル基がC₁₄～C₁₈又はそれより少ない。

【0016】

「ブライトストック」の用語は、当業者によって使用されるように、脱アスファルト石油減圧残油の直接の生成物である基油、又は溶媒抽出及び／又は脱ろう等の更なる処理の後、脱アスファルト石油減圧残油から誘導される基油を指す。本発明の目的のために、それは、減圧残油プロセスの脱アスファルト蒸留物カットもまた指す。ブライトストックは一般的に、100℃にて28から36 mm²/sの動粘度を有する。このようなブライトストックの一例として、ESSO.TM.Core 2500基油がある。

30

【0017】

「グループII金属」又は「アルカリ土類金属」の用語は、カルシウム、バリウム、マグネシウム、及びストロンチウムを意味する。

「カルシウム塩基」の用語は、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、カルシウムアルコキシド等、及びそれらの混合物を指す。

「ライム」（“lime”）の用語は、水酸化カルシウムを指し、これは、消石灰（slaked lime又はhydrated lime）としても知られている。

40

【0018】

「アルキルフェノール」の用語は、1つ又はそれ以上のアルキル置換基を有するフェノール基であって、そのアルキル基の少なくとも1つが、得られるフェナート添加剤に油性を付与するのに十分な数の炭素原子を有するものを指す。

「全塩基価」又は「TBN」の用語は、油試料中のアルカリ度のレベルを指し、これは、ASTM標準番号D2896又は同等の手順に従って、腐食性の酸を中和し続ける組成物の能力を示す。試験は、電気伝導度の変化を測定し、その結果をmg KOH/g（1gの生成物を中和するのに必要とされるKOHのミリグラム当量数）として表す。従って、高いTBNは、強過塩基化生成物を表し、そして結果として、酸を中和するためのより高

50

い塩基予備力 (base reserve) を表す。

【0019】

本明細書で使用される「基油」の用語は、単一の製造者によって同じ仕様に（供給源又は製造者の所在地とは無関係に）製造され、同じ製造者の仕様に適合し、そして独自の配合、製品識別番号、又はその両方によって識別される潤滑剤成分であるベースストック又はベースストックのブレンドを意味すると理解されるものとする。

【0020】

「活性成分に基づく」の用語は、船舶用トランクピストンエンジン潤滑油組成物全体の中における特定の添加剤の濃度又は量を決定する際に、その特定の添加剤の活性成分（単数または複数）のみを考慮することを示す。添加物中の希釈油は除外される。

10

【0021】

以下の説明では、本明細書に開示されているすべての数字は、「約」又は「おおよそ」の表現がそれとの関連で使用されているかどうかにかかわらず、おおよその値である。それらは、1%、2%、5%、時には10から20%変化し得る。

本明細書中に記載されている潤滑油組成物、トランクピストンエンジン潤滑油組成物、及びトランクピストンエンジン油 (TPEO)（「潤滑油組成物」と総称）は、任意のトランクピストンエンジン、船舶用トランクピストンエンジン又は圧縮点火（ディーゼル）船舶用エンジン、例えば4ストロークトランクピストンエンジン又は4ストロークディーゼル船舶用エンジンを潤滑するために使用できる。

【課題を解決するための手段】

20

【0022】

一般的に、本明細書において、以下の組成物が提供される：

以下の (a) 及び (b)：

(a) 主要量のグループ I 基油及び／又はグループ I I 基油；

(b) 以下の (1) 及び (2) を含む清浄剤組成物：

(1) 直鎖状アルキル置換ヒドロキシ安息香酸の過塩基化塩を含む中過塩基化清浄剤であって、前記アルキル基の少なくとも90モル%が C_{20} 以上であり、そして前記中過塩基化清浄剤の TBN が約 100 mg KOH / g から 300 mg KOH / g である前記中過塩基化清浄剤；及び

(2) 直鎖状アルキル置換ヒドロキシ安息香酸の過塩基化塩を含む高過塩基化清浄剤であって、前記アルキル基の少なくとも90モル%が C_{20} 以上であり、そして前記高過塩基化清浄剤の TBN が約 300 mg KOH / g より高い前記高過塩基化清浄剤

30

を含む低硫黄船舶用留出燃料トランクピストンディーゼルエンジン潤滑油組成物であって、

前記中過塩基化清浄剤の重量%対前記高過塩基化清浄剤の重量%の比が、約 0.1 : 1 から 10 : 1 であり；

前記組成物の TBN が、30 mg KOH / g 未満であり；

前記組成物が、以下の (i) 及び (ii) を含まず：

(i) 少なくとも50モル%の、 C_{14} ～ C_{18} であるアルキル基を有するアルキル置換ヒドロキシ安息香酸の塩を含む過塩基化清浄剤；及び

(ii) 硫化金属アルキルフェナートを含む清浄剤、並びに

更に、前記組成物が、アルキル置換ヒドロキシ安息香酸の塩を含有しない清浄剤を含有しない、

40

上記低硫黄船舶用留出燃料トランクピストンディーゼルエンジン潤滑油組成物。

【0023】

更に、以下の方法が提供される：

以下の (a) 及び (b)：

(a) エンジンに低硫黄船舶用留出燃料を燃料供給すること、及び

(b) 前記エンジンを潤滑油組成物で潤滑すること；

50

を含むトランクピストンエンジンを運転する方法であって、
前記潤滑油組成物が、

(1) 主要量のグループ I 基油及び／又はグループ I I 基油；

(2) 以下の (i) 及び (i i) を含む清浄剤組成物：

(i) 直鎖状アルキル置換ヒドロキシ安息香酸の過塩基化塩を含む中過塩基化清浄剤であって、前記アルキル基の少なくとも 90 モル％が C_{20} 以上であり、そして前記中過塩基化清浄剤の TBN が約 100 mg KOH / g から 300 mg KOH / g である前記中過塩基化清浄剤；及び

(i i) 直鎖状アルキル置換ヒドロキシ安息香酸の過塩基化塩を含む高過塩基化清浄剤であって、前記アルキル基の少なくとも 90 モル％が C_{20} 以上であり、そして前記高過塩基化清浄剤の TBN が約 300 mg KOH / g より高い前記高過塩基化清浄剤

10

を含み、

前記中過塩基化清浄剤の重量％対前記高過塩基化清浄剤の重量％の比が、約 0.1 : 1 から 10 : 1 であり；

前記組成物の TBN が、30 mg KOH / g 未満であり；

前記組成物が、以下の (i) 及び (i i) を含まず：

(i) 少なくとも 50 モル％の、 $C_{14} \sim C_{18}$ であるアルキル基を有するアルキル置換ヒドロキシ安息香酸の塩を含む過塩基化清浄剤；及び

(i i) 硫化金属アルキルフェナートを含む清浄剤、並びに

20

更に、前記組成物がアルキル置換ヒドロキシ安息香酸の塩を含有しない清浄剤を含有しない、

上記トランクピストンエンジンを運転する方法。

【0024】

本発明に用いられる清浄剤組成物は、アルキル置換ヒドロキシ安息香酸の中過塩基化及び高過塩基化アルカリ金属又はアルカリ土類金属塩の混合物であり、前記アルキル基の少なくとも約 90 モル％が C_{20} 以上である。

一実施態様では、アルキル置換ヒドロキシ安息香酸清浄剤のアルカリ金属又はアルカリ土類金属塩に含有される少なくとも約 90 モル％、少なくとも約 95 モル％、又は少なくとも約 99 モル％のアルキル基が、 C_{20} 以上（例えば C_{20} から C_{40} 、 C_{20} から C_{35} 、 C_{20} から C_{30} 、 C_{20} から C_{28} 、又は C_{20} から C_{25} ）である。別の実施態様では、アルキル置換ヒドロキシ安息香酸のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩は、アルキル置換ヒドロキシ安息香酸から誘導され、前記アルキル基は少なくとも 90 モル％の C_{20} 以上の直鎖状ノルマルアルファオレフィン含有する直鎖状ノルマルアルファオレフィンの残基である。

30

【0025】

得られたアルキル置換ヒドロキシ安息香酸のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩は、オルト異性体とパラ異性体との混合物となるであろう。一実施態様では、生成物には、約 1～99 重量％のオルト異性体と約 99～1 重量％のパラ異性体とが含まれるであろう。別の実施態様では、生成物には、約 5～70 重量％のオルト異性体と約 95～30 重量％のパラ異性体とが含まれるであろう。

40

C_{20} から C_{28} のアルキル基の混合物を有する本発明のアルカリ金属またはアルカリ土類金属アルキル置換ヒドロキシ安息香酸清浄剤は、直鎖状アルファオレフィンカット、例えば、約 20 から 28 の炭素原子を有するノルマルアルファオレフィン C_{26} から C_{28} (Normal Alpha Olefin C_{26} to C_{28}) 又はノルマルアルファオレフィン C_{20} から C_{24} (Normal Alpha Olefin C_{20} to C_{24}) の名称の下で、Chevron Phillips Chemical Company により販売されるものから調製できる。

【0026】

上記のように、アルキル置換ヒドロキシ安息香酸のアルカリ金属又はアルカリ土類金属

50

の塩の清浄剤組成物は、中過塩基化及び高過塩基化清浄剤の混合物である。一般的に、アルキル置換ヒドロキシ安息香酸の過塩基化アルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩は、アルキル置換ヒドロキシ安息香酸のアルカリ金属又はアルカリ土類金属塩のTBNが、塩基源（例えば、石灰）及び酸性過塩基性化合物（例えば、二酸化炭素）の添加等のプロセスにより増加したものである。

一実施態様では、中過塩基化清浄剤は、活性成分に基づいて、約100mg KOH/gから約300mg KOH/gのTBNを有する過塩基化塩である。一実施態様では、中過塩基化清浄剤のTBNは、150mg KOH/gから300mg KOH/gである。別の実施態様では、中過塩基化清浄剤のTBNは、100mg KOH/gから260mg KOH/gである。別の実施態様では、中過塩基化清浄剤のTBNは、150mg KOH/gから260mg KOH/gである。

10

【0027】

一実施態様では、高過塩基化清浄剤は、活性成分に基づいて、300mg KOH/gより高いTBNを有する過塩基化塩である。一実施態様では、高過塩基化清浄剤のTBNは、325mg KOH/gから700mg KOH/gである。別の実施態様では、高過塩基化清浄剤のTBNは、350mg KOH/gから650mg KOH/gである。別の実施態様では、高過塩基化清浄剤のTBNは、350mg KOH/gから600mg KOH/gである。別の実施態様では、高過塩基化清浄剤のTBNは、400mg KOH/gから600mg KOH/gである。

一般的に、中過塩基化及び高過塩基化清浄剤は、潤滑油組成物の全重量に基づいて、約0.01重量%から約10重量%の範囲の量で潤滑油組成物中にそれぞれ存在する。一実施態様では、中過塩基化清浄剤は、1重量%から8重量%で存在する。一実施態様では、中過塩基化清浄剤は、1重量%から6重量%で存在する。一実施態様では、中過塩基化清浄剤は、1重量%から5重量%で存在する。一実施態様では、中過塩基化清浄剤は、2重量%から5重量%で存在する。

20

【0028】

一実施態様では、高過塩基化清浄剤は、1重量%から8重量%で存在する。一実施態様では、高過塩基化清浄剤は、1重量%から6重量%で存在する。一実施態様では、高過塩基化清浄剤は、1重量%から5重量%で存在する。一実施態様では、高過塩基化清浄剤は、1重量%から4重量%で存在する。

30

一実施態様では、中過塩基化清浄剤対高過塩基化清浄剤の比は、潤滑油組成物中、中過塩基化清浄剤の重量%対高過塩基化清浄剤の重量%に基づいて、0.1:1から10:1である。他の実施態様では、当該比は、1.0:1から3.0:1、0.5:1から5:1、1.15:1から2.0:1、及び0.1:1から5:1である。

【0029】

一実施態様では、中過塩基化清浄剤は、例えば米国特許出願公報第2007/0027043号の実施例3に記載される方法に従って、アルキルフェノールから調製でき、その内容全てを本明細書に参照により援用する。

一実施態様では、高過塩基化清浄剤は、例えば米国特許出願公報第2007/0027043号の実施例1に記載される方法に従って、アルキルフェノールから調製でき、その内容全てを本明細書に参照により援用する。

40

【0030】

アルカリ金属を使用する場合、アルカリ金属は、リチウム、ナトリウム又はカリウムである。

アルカリ土類金属を使用する場合、アルカリ土類金属は、カルシウム、バリウム、マグネシウム及びストロンチウムからなる群から選択できる。カルシウム及びマグネシウムが好ましい。より好ましくはカルシウムである。

一実施態様では、潤滑油組成物のTBNは、30mg KOH/g未満である。他の実施態様では、潤滑油組成物のTBNは、5から25、6から20、8から18、10から16、及び16mg KOH/gである。

50

【0031】

一実施態様では、潤滑油組成物は、アルキル置換ヒドロキシ安息香酸の塩を含有しない清浄剤を含有しない。

一実施態様では、潤滑油組成物は、少なくとも50容量%の、 C_{14} から C_{18} であるアルキル基を有するアルキル置換ヒドロキシ安息香酸の塩を含む過塩基化清浄剤を含有しない。

【0032】

本発明では、潤滑油組成物は、スルホン酸の塩を含有しない。

本発明では、潤滑油組成物は、従来のサリチラート系清浄剤を含有しない。

本発明では、潤滑油組成物の清浄剤は、硫化金属アルキルフェネートを含有しない。

10

【0033】

一実施態様では、潤滑油組成物は抗酸化剤を含有する。抗酸化剤の例には、非限定的に、ジフェニルアミン、フェニルアルファナフチルアミン、N, N-ジ(アルキルフェニル)アミン、アルキル化フェニレンジアミン、アルキル化ジフェニルアミン、及びそれらの混合物等のアミン類が含まれる。一実施態様では、アミン系抗酸化剤は、アルキル化ジフェニルアミンである。フェノール系抗酸化剤の例には、BHT、即ち立体障害を受けるアルキルフェノール、例えば、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール及び2, 6-ジ-tert-ブチル-4-(2-オクチル-3-プロパン酸)フェノール、及びこれらの混合物が含まれる。抗酸化剤の量は、潤滑油組成物の全重量に基づいて、約0.01重量%から約10重量%、約0.05重量%から約5重量%、又は約0.1重量%から約3重量%に変化し得る。幾つかの適切な抗酸化剤は、Leslie R. Rudnickによる「Lubricant Additives: Chemistry and Applications」ニューヨーク、マーセルデッカー、第1章、1~28頁(2003年)に記載されており、これを本明細書に参照により援用する。

20

【0034】

潤滑粘度の油

本発明の潤滑油組成物に使用するための潤滑粘度の基油は典型的に、組成物の全重量に基づいて、主要量で、例えば、50重量%を超える量で、好ましくは約70重量%を超える量で、より好ましくは約80から約99.5重量%の量で、最も好ましくは約85から約98重量%の量で存在する。本明細書中で使用されるような「基油」の表現は、単一の製造者により同じ仕様に(供給源や製造者の所在地とは無関係に)製造され、同じ製造者の仕様に適合し、且つ独自の配合、製品識別番号、又はその両方によって識別される潤滑成分であるベースストック又はベースストックのブレンドを意味するように理解されるものとする。本明細書で使用するための基油は、例えば、エンジン油、船舶用シリンダー油、油圧油等の機能性流体、ギア油、トランスミッション流体等の、任意のそして全ての用途に対して潤滑油組成物を配合する際に使用される潤滑粘度の任意の現在知られている又は後に発見される基油であり得る。加えて、本明細書で使用するための基油は、任意選択で、粘度指数向上剤、例えばポリマーアルキルメタクリレート；オレフィンコポリマー、例えばエチレン-プロピレンコポリマー又はスチレン-ブタジエンコポリマー等及びそれらの混合物を含有し得る。

30

40

【0035】

当業者には容易に分かるように、基油の粘度は、その用途に依存する。従って、本明細書で使用するための基油の粘度は通常は、摂氏100度(100℃)で約2から約2000センチストークス(cSt)の範囲であろう。一般的に、エンジン油として使用される基油は個々に、100℃で約2cStから約30cSt、好ましくは約3cStから約16cSt、そして最も好ましくは約4cStから約12cStの動粘度範囲を有し、所望の目的及び最終的な油中の添加剤に応じて選択され又はブレンドされて、所望の等級のエンジン油、例えば、0W、0W-20、0W-30、0W-40、0W-50、0W-60、5W、5W-20、5W-30、5W-40、5W-50、5W-60、10W、1

50

0 W-20、10 W-30、10 W-40、10 W-50、15 W、15 W-20、15 W-30、又は15 W-40のSAE粘度等級を有する潤滑油組成物を与える。ギア油として使用される油は、100℃で約2 cStから約2000 cStの範囲の粘度を有し得る。

【0036】

ベースストックは、種々の異なる方法を使用して製造でき、それには、蒸留、溶剤精製、水素処理、オリゴマー化、エステル化、及び再精製が含まれるが、これらに限定されない。再精製ストックには、製造、汚染又はそれまでの使用を介して混入した物質は実質的に含まれないものとする。本発明の潤滑油組成物の基油は、任意のグループI及び／又はグループIIの潤滑基油であり得る。

10

基油は、天然潤滑油、合成潤滑油又はこれらの混合物から誘導できる。適切な基油には合成ろう及び軟ろう（スラックワックス）の異性化により得られるベースストック、並びに原油の芳香族成分及び極性成分を（溶媒抽出ではなく）水素化分解により製造される水素化分解ベースストックが含まれる。適切な基油には、API刊行物1509、第14版、補遺I、1998年12月に定義されているようなAPIカテゴリーI及びIIにおけるものが含まれ、グループI及びIIの基油が本発明で使用するのに好ましい。

【0037】

グループI及びIIの基油についての飽和物レベル、硫黄レベル及び粘度指数を、以下の表1に列挙する。

【表1】

20

表1

グループ	飽和物 (ASTM D2007 により測定)	硫黄 (ASTM D2270 により測定)	粘度指数 (ASTM D4294、ASTM D4297 又は ASTM D3120 により測定)
I	90%未満の飽和物	0.03%以上の硫黄	80 以上且つ 120 未満
II	90%以上の飽和物	0.03%以下の硫黄	80 以上且つ 120 未満

【0038】

一実施態様では、基油はグループIIの基油、又は2種以上の種々のグループIIの基油のブレンドである。別の実施態様では、基油は、グループIの基油、又は2種以上の種々のグループIの基油のブレンドである。別の実施態様では、基油は、グループI及びグループIIの基油の混合物である。適切なグループIの基油には、例えば、任意のライト・ニュートラル、ミディウム・ニュートラル、及びヘビー・ニュートラルのベースストック等の減圧蒸留カラムからの軽質オーバーヘッドカット及びより重質サイドカット等が含まれる。更に、石油誘導基油は、例えば、ブライトストック等の残渣ストック又は底部留分を含み得る。ブライトストックは、従来の方法で残渣ストック又は底部から製造され、高度に精製且つ脱ろうされた高粘度基油である。ブライトストックは、40℃で約180 cStより高い、40℃で約250 cStより高い又は40℃で約500 cStから約1100 cStの動粘度を有し得る。

30

40

【0039】

有用な中性油には、鉱物潤滑油、例えば、液体石油、パラフィン系、ナフテン系又は混合パラフィン・ナフテン系の溶媒処理又は酸処理した鉱物潤滑油、石炭又はシェールから誘導された油、動物油、植物油（例えば、菜種油、ヒマシ油、及びラード油）等が含まれる。

【0040】

潤滑油は、上記の種類のうち、天然、合成、又はそれらのうち任意の2種又はそれより多い混合物の未精製、精製及び再精製の油から誘導できる。未精製油は、更なる精製又は処理なしで、天然又は合成源（例えば、石炭、シェール又はタールサンドピッチューメン）から直接得られるものである。未精製油の例には、非限定的に、レトルト操作から直接得

50

られるシェール油、蒸留から直接得られる石油又はエステル化プロセスから直接得られるエステル油が含まれ、その後、これらの各々は、更なる処理なしで使用される。精製油は、1つ又はそれ以上の性質を改良するために1つ又はそれ以上の精製工程にて更に処理されたことを除いて未精製油に類似している。これらの精製技術は、当業者に既知であり、例えば、溶媒抽出、二次蒸留、酸又は塩基抽出、ろ過、パーコレーション、水素化处理、脱ろう等が含まれる。再精製油は、精製油を得るために使用されるプロセスに類似したプロセスにおいて、使用済みの油を処理することにより得られる。このような再精製油は再生又は再処理油としても知られ、使用済み添加剤及び油分解生成物の除去を目的とする技術によって追加的に処理されることが多い。

【0041】

10

ろうの水素異性化から誘導される潤滑油ベースストックもまた、単独で、又は、前述の天然及び/若しくは合成ベースストックと組み合わせて使用できる。このようなろう異性化油は、水素異性化触媒上で天然又は合成ろう又はそれらの混合物の水素異性化により製造される。

天然ろうは、典型的には、鉱油の溶剤脱ろうにより回収された軟ろうである。合成ろうは、典型的には、フィッシャー・トロプシュ法により製造されたろうである。

【0042】

追加的な潤滑油添加剤

本発明の方法によって製造される潤滑油組成物はまた、補助的な機能を付与するための他の従来の添加剤を含有し、これらの添加剤が分散又は溶解された最終的な潤滑油組成物を与えてもよい。例えば、潤滑油組成物は、抗酸化剤、抗摩耗剤、無灰分散剤、清浄剤、防錆剤、曇り除去剤 (dehazing agents)、解乳化剤、金属不活性化剤、摩擦調整剤、消泡剤、流動点降下剤、共溶媒、パッケージ相溶剤、腐食防止剤、染料、極圧剤等及びこれらの混合物とフレンドできる。種々の添加剤が知られており、販売されている。これらの添加剤又はそれらの類似の化合物は、通常のブレンド手順により本発明の潤滑油組成物の調製に使用できる。

20

【0043】

抗摩耗剤の例には、非限定的に、ジアルキルジチオリン酸亜鉛及びジアリールジチオリン酸亜鉛、例えば、Bornらによる記事で、題名が「種々の潤滑メカニズムにおける幾つかの金属ジアルキル-及びジアリールジチオホスファートの化学的構造と有効性との間の関係 (Relationship between Chemical Structure and Effectiveness of some Metallic Dialkyl- and Diaryl-dithiophosphates in Different Lubricated Mechanisms)」で、潤滑科学 (Lubrication Science) 4-2、1992年1月号 (例えば97から100ページ参照) に掲載されているもの、アリールホスファート及びホスファイト、硫黄含有エステル、ホスホ硫黄 (phosphosulfur) 化合物、金属又は無灰ジチオカルバマート、キサンタート、アルキルスルフィド等、及びこれらの混合物が含まれる。

30

【0044】

無灰分散剤の代表的な例には、非限定的に、架橋基を介してポリマー骨格に結合したアミン、アルコール、アミド、又はエステル極性部分が含まれる。本発明の無灰分散剤は、例えば、長鎖炭化水素置換モノ及びジカルボン酸又はその無水物の油性塩、エステル、アミノエステル、アミド、イミド、及びオキサゾリン、長鎖炭化水素のチオカルボキシラート誘導体、直接結合したポリアミンを有する長鎖脂肪族炭化水素、及び長鎖置換フェノールをホルムアルデヒド及びポリアルキレンポリアミンで縮合することにより形成されるマンニッヒ縮合生成物から選択できる。

40

【0045】

カルボキシ分散剤は、少なくとも約34そして好ましくは少なくとも約54の炭素原子を含むカルボン酸アシル化剤 (酸、無水物、エステル等) と、窒素含有化合物 (アミン等)、有機ヒドロキシ化合物 (一価及び多価アルコールを含む脂肪族化合物、又はフェノー

50

ル及びナフトールを含む芳香族化合物等)、及び／又は塩基性無機材料との反応生成物である。これらの反応生成物は、イミド、アミド、エステル、及び塩を含む。

【0046】

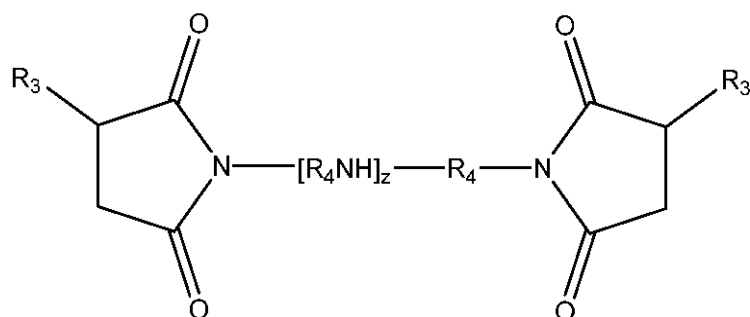
スクシンイミド分散剤は、カルボキシ分散剤の一種である。これらは、ヒドロカルビル置換コハク酸アシル化剤を、有機ヒドロキシ化合物と、又は窒素原子に結合した少なくとも1つの水素原子を含むアミンと、又はヒドロキシ化合物及びアミンの混合物と反応させることにより製造される。「コハク酸アシル化剤」(“succinic acylating agent”)の用語は、炭化水素置換コハク酸又はコハク酸生成化合物を指し、後者にはその酸自体が包含される。このような材料には、典型的に、ヒドロカルビル置換コハク酸、無水物、エステル(半エステルを含む)及びハライドが含まれる。

10

【0047】

コハク酸系分散剤は、種々の化学構造を有する。コハク酸系分散剤の一つのクラスは、式Iによって表すことができる。

【化1】



20

式I

式中、各 R_3 は独立的に、ポリオレフィン誘導基等のヒドロカルビル基である。典型的に、ヒドロカルビル基は、ポリイソブテニル基等のアルケニル基である。別の表現では、 R_3 基は約40から約500個の炭素原子を含有し、これらの原子は、脂肪族の形態で存在することができる。 R_4 は、アルキレン基であり、通常、エチレン(C_2H_4)基であり、 z は1から11である。スクシンイミド分散剤の例には、例えば、米国特許第3,172,892号、第4,234,435号及び第6,165,235号に記載されたものが含まれる。

30

【0048】

置換基が誘導されるポリアルケン、典型的に、2から約16個の炭素原子、通常は2から6個の炭素原子の重合性オレフィンモノマーのホモポリマー及びインターポリマーである。コハク酸アシル化剤と反応してカルボン酸分散剤組成物を形成するアミンは、モノアミン又はポリアミンであり得る。

【0049】

スクシンイミド分散剤は、窒素官能基がアミン、アミン塩、アミド、イミダゾリン並びにそれらの混合物の形態であり得るが、それらは通常、大部分がイミド官能基の形態における窒素を含むので、そのように称される。スクシンイミド分散剤を調製するために、1つ以上のコハク酸生成化合物と1つ以上のアミンを加熱して、典型的に水を除去するが、これは任意選択で実質的に不活性な有機液体溶媒／希釈剤の存在下で行う。反応温度は、約80℃から当該混合物又は生成物の分解温度まで及ぶことができ、それは典型的に約100℃から約300℃の間である。本発明のコハク酸分散剤を調製する手順の追加的な詳細及び例には、例えば、米国特許第3,172,892号、第3,219,666号、第3,272,746号、第4,234,435号、第6,165,235号及び第6,440,905号に記載されているものが含まれる。

40

【0050】

50

適切な無灰分散剤にもまた、アミン分散剤が包含されていてよく、それは、比較的高分子量の脂肪族ハロゲン化物とアミン、好ましくはポリアルキレンポリアミンとの反応生成物である。このようなアミン分散剤の例には、例えば、米国特許第3, 275, 554号、第3, 438, 757号、第3, 454, 555号及び第3, 565, 804号に記載されているものが含まれる。

適切な無灰分散剤には、更に「マンニツヒ分散剤」が含まれていてよく、これは、アルキル基が少なくとも約30個の炭素原子を含有するアルキルフェノールと、アルデヒド（特にホルムアルデヒド）及びアミン（特にポリアルキレンポリアミン）との反応生成物である。このような分散剤の例には、例えば、米国特許第3, 036, 003号、第3, 586, 629号、第3, 591, 598号及び第3, 980, 569号に記載されたものが含まれる。

10

【0051】

一実施態様では、無灰分散剤は、反応条件下で、ポリブテンコハク酸誘導体、不飽和酸性試薬とオレフィンとの不飽和酸性試薬コポリマー、及びポリアミンの混合物を反応させることによって調製され、これらは米国特許第5, 716, 912号に開示されており、その内容を本明細書に参照により援用する。

適切な無灰分散剤もまた、重合性であり、これは、デシルメタクリレート、ビニルデシルエーテル及び高分子量オレフィン等の油溶性モノマーと極性の置換基（*s u b s t i t u t e s*）を含有するモノマーとのインターポリマーである。重合性分散剤の例には、例えば、米国特許第3, 329, 658号、第3, 449, 250号及び第3, 666, 730号に記載されているものが含まれる。

20

【0052】

一般的に、1種以上の無灰分散剤は、潤滑油組成物の全重量に基づいて、約0.01重量%から約10重量%に亘る量で、潤滑油組成物中に存在する。

防錆剤の例には、非限定的に、非イオン性ポリオキシアルキレン剤、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンソルビトールモノステアラート、ポリオキシエチレンソルビトールモノオレアート、及びポリエチレングリコールモノオレアート；ステアリン酸及び他の脂肪酸；ジカルボン酸；金属石鹸；脂肪酸アミン塩；重質スルホン酸の金属塩；多価アルコールの部分カルボン酸エステル；リン酸エステル；（短鎖）アルケニルコハク酸；それらの部分エステル及びそれらの窒素含有誘導体；合成アルカリールスルホナート、例えば、ジニルナフタレンスルホン酸金属塩；その他、並びにそれらの混合物が含まれる。

30

【0053】

摩擦調整剤の例には、非限定的に、アルコキシ化脂肪族（*f a t t y*）アミン；ホウ酸化（*b o r a t e d*）脂肪族エポキシド；脂肪族垂リン酸、脂肪族エポキシド、脂肪族アミン、ホウ酸化アルコキシ化脂肪族アミン、脂肪酸の金属塩、脂肪酸アミド、グリセロールエステル、ホウ酸化グリセロールエステル；及び脂肪族イミダゾリン（これらは米国特許第6, 372, 696号に開示されており、その内容を参照により本明細書に援用する。）； C_4 から C_{75} 、好ましくは C_6 から C_{24} 、そして最も好ましくは C_6 から C_{20} の脂肪酸エステルとアンモニア及びアルカノールアミンからなる群から選択される窒素含有化合物との反応生成物から得られる摩擦調整剤等、並びにこれらの混合物が含まれる。

40

消泡剤の例には、非限定的に、アルキルメタクリラートのポリマー、ジメチルシリコンのポリマー等及びこれらの混合物が含まれる。

流動点降下剤の例には、非限定的に、ポリメタクリラート、アルキルアクリラートポリマー、アルキルメタクリラートポリマー、ジ（テトラパラフィンフェノール）フタラート、テトラパラフィンフェノールの縮合物、塩素化パラフィンとナフタレンとの縮合物、及びこれらの組合せが含まれる。一実施態様では、流動点降下剤は、エチレンー酢酸ビ

50

ニル共重合体、塩素化パラフィンとフェノールとの縮合物、ポリアルキルスチレン等及びそれらの組合せが含まれる。流動点降下剤の量は、約0.01重量%から約10重量%まで変化させることができる。

【0054】

解乳化剤の例には、非限定的に、アニオン性界面活性剤（例えば、アルキルナフタレンスルホナート、アルキルベンゼンスルホナート等）、非イオン性アルコキシ化アルキルフェノール樹脂、アルキレンオキシドのポリマー（例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドやポリプロピレンオキシド等のブロックコポリマー）、油溶性酸のエステル、ポリオキシエチレンソルビタンエステル等及びこれらの組合せが含まれる。解乳化剤の量は、約0.01重量%から約10重量%まで変化させることができる。

10

腐食防止剤の例には、非限定的に、ドデシルコハク酸の半エステル又はアミド、リン酸エステル、チオホスファート、アルキルイミダゾリン、サルコシン等及びこれらの組合せが含まれる。腐食防止剤の量は、約0.01重量%から約5重量%まで変化させることができる。

【0055】

極圧剤の例には、非限定的に、硫化した動物性又は植物性の脂肪又は油、硫化した動物性又は植物性の脂肪酸エステル、リンの3価又は5価の酸の完全に又は部分的にエステル化したエステル、硫化オレフィン、ジヒドロカルビルポリスルフィド、硫化ディールスーアルダー付加物、硫化ジシクロペンタジエン、脂肪酸エステルとモノ不飽和オレフィンの硫化又は共硫化混合物、脂肪酸、脂肪酸エステル及びアルファーオレフィンの共硫化ブレンド、官能基置換ジヒドロカルビルポリスルフィド、チアアルデヒド、チアケトン、エピチオ化合物、硫黄含有アセタール誘導体、テルペンと非環状オレフィンの共硫化ブレンド、ポリスルフィドオレフィン生成物、リン酸エステル又はチオリン酸エステルのアミン塩等、並びにこれらの組合せが含まれる。極圧剤の量は、約0.01重量%から約5重量%まで変化させることができる。

20

【0056】

前記添加剤の各々は、使用する場合には、潤滑剤に所望の特性を付与する機能的有効量で使用される。従って、例えば、添加剤が摩擦調整剤の場合、この摩擦調整剤の機能的有効量は、所望の摩擦調整特性を潤滑剤に付与するのに十分な量となるであろう。一般的に、これらの添加剤の各々の濃度は、使用する場合には、特に断らない限り、潤滑油組成物の全重量に基づいて約0.001重量%から約20重量%、一実施態様では、約0.01重量%から約10重量%の範囲とすることができる。

30

【0057】

本発明の方法によって調製されたモリブデン酸化（molybdated）スクシンイミド複合体を含有する潤滑油組成物の最終的な用途は、例えば、クロスヘッドディーゼルエンジンの船舶用シリンダー潤滑剤、自動車及び鉄道等のクランクケース潤滑剤、鋼鉄のミル等の重機用の潤滑剤、又はベアリングのグリースとしての使用であってよい。潤滑油組成物が流体であるか固体であるかは、通常、増粘剤が存在するかどうかによって依存する。典型的な増粘剤には、ポリ尿素アセタート、ステアリン酸リチウム等が含まれる。

40

【0058】

本発明の別の実施態様では、本発明の方法によって調製された組成物は、添加剤パッケージとして又は添加剤濃縮物として提供されてよく、後者では、添加剤は実質的に不活性で、通常は液体の有機希釈剤、例えば、鉱物油、ナフサ、ベンゼン、トルエン又はキシレンに組込まれて、添加剤濃縮物を形成する。これらの濃縮物は、通常、約20重量%から約80重量%のこのような希釈剤を含有する。当該添加剤及び最終的な潤滑油と相溶性のある合成油及び他の有機液体もまた使用されるが、典型的には、100℃で約4から約8 cSt、そして好ましくは100℃で約4から約6 cStの粘度を有する中性油が希釈剤として使用されるであろう。添加剤パッケージもまた、典型的に上記の1つ以上の種々の他の添加剤を、所望の量及び比で含有して、必要量の基油との直接的な組合せを容易

50

にする。

【実施例】

【0059】

以下の非限定的な例は、本発明を例証するものである。

実施例1及び2並びに比較例1、2、5及び6

以下の表2には、実施例1及び2並びに比較例1、2、5及び6が掲載されている。最終的なトランクピストンエンジン潤滑油組成物を、適切なグループI又はグループIIのベースストック、適切な清浄剤組成物、0.67重量%の第2級ジアルキルジチオリン酸亜鉛、活性量として0.68重量%の後処理されていないビススクシンイミド分散剤、及び消泡剤と一緒に混合することにより調製した。各例では、約15mg KOH/gのTBNを有し、SAE40の粘度等級に配合された。

【表2】

表2

SAE40、15BNトランクピストンエンジン潤滑油組成物 (抗酸化剤なし)						
	実施例1	比較例1	実施例2	比較例2	比較例5	比較例6
清浄剤 A (150 BN カルボキシレート)、重量%	3.33	-	3.33	-		
清浄剤 B (350 BN カルボキシレート)、重量%	2.86	-	2.86	-		
清浄剤 C (170 BN サリチレート)、重量%	-	2.94	-	2.94		
清浄剤 D (280 BN サリチレート)、重量%	-	2.86	-	2.86		
清浄剤 E (425 BN スルホナート)、重量%					2.35	2.35
清浄剤 F (260 BN フェナート)、重量%					1.90	1.90
XOM Core 600N (グループ I)、重量%	80.28	77.20	-	-	81.76	-
XOM Core 2500BS (グループ I)、重量%	11.82	15.29	11.82	15.29	12.28	12.28
Chevron RLOP 600R (グループ II)、重量%	-	-	80.28	77.20	-	82.35
粘度 (100°C)、mm ² /s	14.78	14.96	14.34	14.53	14.56	14.07

清浄剤 A：これは、過塩基化アルキルヒドロキシ安息香酸カルシウム添加剤の油濃縮物であり、少なくとも90モル%のアルキル基がC₂₀からC₂₈の直鎖状オレフィンから誘導され、米国特許出願第2007/0027043号の実施例1に記載された方法に従って調製される。この添加剤は、5.35重量%のCa、及び約35.0重量%の希釈油を含有し、そして150のTBNを有した。活性成分に基づいて、この添加剤のTBNは約230である。

清浄剤 B：これは、過塩基化アルキルヒドロキシ安息香酸カルシウム添加剤の油濃縮物であり、C₂₀からC₂₈の直鎖状オレフィンから誘導されるアルキル置換基を有し、米国特許出願第2007/0027043号の実施例1に記載された方法に従って調製される。この添加剤は、12.5重量%のCa、及び約33.0重量%の希釈油を含有し、そして350のTBNを有した。活性成分に基づいて、この添加剤のTBNは約520である。

清浄剤 C (MOBサリチレート)：これは、中過塩基化サリチル酸Ca清浄剤添加剤の市販の油濃縮物であり、CO₂で過塩基化した主にモノアルキル化ヒドロキシ安息香酸Ca清浄剤であり、170の公称TBNを有する。アルキル基は、定量的に略C₁₄からC₁₈である。この添加剤は6.0重量%のCaを含有していた。

清浄剤 D (HOBサリチレート)：これは、高過塩基化サリチル酸Ca清浄剤添加剤の市販の濃縮物であり、CO₂で過塩基化した主にモノアルキル化ヒドロキシ安息香酸Ca清浄剤であり、280の公称TBNを有する。アルキル基は、定量的に略C₁₄からC₁₈である。この添加剤は10重量%のCaを含有していた。

清浄剤 E：この添加剤は、TBNが425の高過塩基化アルカリカルシウムスルホナート清浄剤の油濃縮物である。

清浄剤 F：この添加剤は、プロピレンテトラマーでアルキル化したフェノールから誘導

された、TBNが260の過塩基化硫化カルシウムアルキルフェナート清浄剤の油濃縮物である。

アミン系抗酸化剤：この添加剤は、ジフェニルアミンとノネンから誘導されたアルキル化ジフェニルアミンである。

使用されたグループ I のベースストックは、ExxonMobil CORE（登録商標）600グループ I ベースストック及び／又はExxonMobil CORE（登録商標）2500BSグループ I ブライトストックであった。グループ II ベースストックは、Chevron Products Co.（カリフォルニア州、サン・ラモン）から入手可能なChevron 600Rグループ II ベースストックであった。

【0060】

実施例3及び4、並びに比較例3、4、7及び8

以下の表3には、実施例3及び4、並びに比較例3、4、7及び8を掲載する。表2の最終的なトランクピストンエンジン潤滑油組成物を、適切なグループ I 又はグループ II のベースストック、適切な清浄剤組成物、0.67重量%の第2級ジアルキルジチオリン酸亜鉛、活性量として0.68重量%のビススクシンイミド分散剤、及び消泡剤と一緒に混合することにより調製した。加えて、各組成物は更に、0.50重量%のジノニルジフェニルアミン抗酸化剤を含有していた。各例は、約15mg KOH/gのTBNを有し、SAE40の粘度等級に配合された。

【表3】

表3

SAE40、15BNトランクピストンエンジン潤滑油組成物 (抗酸化剤あり)

	実施例3	比較例3	実施例4	比較例4	比較例7	比較例8
清浄剤 A (150 BN カルボキシラート)、重量%	3.33	-	3.33	-		
清浄剤 B (350 BN カルボキシラート)、重量%	2.66	-	2.66	-		
清浄剤 C (170 BN サリチラート)、重量%	-	2.94	-	2.94		
清浄剤 D (280 BN サリチラート)、重量%	-	2.66	-	2.66		
清浄剤 E (425 BN スルホナート)、重量%					2.19	2.19
清浄剤 F (260 BN フェナート)、重量%					1.90	1.90
アミン系抗酸化剤、重量%	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
XOM Core 600N (グループ I)、重量%	80.61	77.57	-	-	81.70	
XOM Core 2500BS (グループ I)、重量%	11.19	14.62	11.19	14.62	12.00	12.00
Chevron RLOP 600R (グループ II)、重量%	-	-	80.61	77.57		81.70
粘度 (100°C)、mm ² /s	14.66	14.8	14.22	14.42	14.49	14.03

【0061】

表2及び表3の各例を、以下の試験を用いて評価した。

1. コマツホットチューブ (KHT) 試験 (これは、高温清浄性の尺度である。) ;
2. 改正石油協会48 (「MIP-48」) 試験 (これは、潤滑剤の酸化に基づく粘度増加に対する安定性の度合いの尺度である。) ; 及び
3. 示差走査熱量計 (DSC) 試験 (試験油の薄膜酸化安定性を評価するのに使用される。)

【0062】

改正石油協会48試験 (Modified Institute of Petroleum 48 Test)

MIP-48試験は、潤滑剤の酸化に基づく粘度増加に対する安定性の度合いを測定する。テストは、熱及び酸化部分から構成される。試験の両方の部分の間、試験サンプルはある時間の間加熱される。試験の熱部分では、窒素を24時間加熱した油試料に通過させ、並行して、試験の酸化部分の間、空気を24時間加熱した油試料に通過させる。試料を冷却し、両方のサンプルの粘度を測定した。酸化によって引き起こされた試験油のBN

の低下及び粘度増加を測定し、熱の影響による補正を行った。各船舶用トランクピストンエンジン油組成物の酸化に基づく粘度増加は、空気ブローサンプルについての200℃における動粘度から、窒素ブローサンプルについての200℃における動粘度を減算し、その減算した値を窒素ブローサンプルについての200℃における動粘度によって除算することによって算出した。

【0063】

MIP-48試験の結果を以下の表4に記載する。

【表4】

表4				
	清浄剤	基油	BN 低下 (%)	粘度増加 (%)
実施例1	カルボキシラート	グループ I	40.1	23.0
比較例1	サリチラート	グループ I	42.3	38.6
実施例2	カルボキシラート	グループ II	24.2	12.9
比較例2	サリチラート	グループ II	24.8	25.4
比較例5	スルホナート/ フェナート	グループ I	47.6	62.4
比較例6	スルホナート/ フェナート	グループ II	32.0	73.4
実施例3	カルボキシラート	グループ I	38.8	16.1
比較例3	サリチラート	グループ I	41.5	26.2
実施例4	カルボキシラート	グループ II	19.0	0.1
比較例4	サリチラート	グループ II	19.6	1.0
比較例7	スルホナート/ フェナート	グループ I	45.7	33.1
比較例8	スルホナート/ フェナート	グループ II	32.9	8.3

【0064】

表4の結果から明らかなように、カルボキシラート含有清浄剤を含有するトランクピストンエンジン潤滑油組成物（実施例1～4）は、従来のサリチラート含有清浄剤又は従来のスルホナート及びフェナート清浄剤の組合せを含有する、対応する潤滑油組成物の場合よりも、酸化に基づく粘度増加に対する安定性が驚くほど良好になり、BNの低下の割合が下がることを示した。結果から更に明らかなように、本発明の実施例にアミン系抗酸化剤を添加することにより、MIP-48の性能が更に改良される。

【0065】

コマツホットチューブ (Komatsu Hot Tube) (KHT) 試験

コマツホットチューブ試験は、潤滑油の高温清浄性及びに熱及び酸化安定性の度合いを測定する潤滑工業用ベンチ試験である。試験中、試験油の特定量を、特定の温度に設定されたオープン内に配置されたガラス管を通して上方に汲み上げる。油がガラス管に入る前に、空気を油流れに導入し、そして油と共に上方に流す。船舶用トランクピストンエンジン潤滑油の評価を、300℃～320℃の間の温度で行った。冷却及び洗浄の後、試験結果を、ガラス試験管に堆積したラッカーの量を、1.0（非常に黒い）から10.0（完全にクリーン）の範囲の評定尺度と比較することによって決定する。結果を0.5の倍数で報告する。

【0066】

KHT試験の結果を以下の表5に記載する。

【表 5】

表 5

表1及び2の TPEO 組成物に対する KHT の結果					
	清浄剤	基油	300°C における評価	310°C における評価	320°C における評価
実施例1	カルボキシラート	グループ I	8.5	8.5	5.0
比較例1	サリチラート	グループ I	8.5	8.0	2.0
実施例2	カルボキシラート	グループ II	8.5	6.5	3.0
比較例2	サリチラート	グループ II	8.5	7.5	2.0
比較例5	スルホナート/ フェナート	グループ I	8.0	5.0	3.0
比較例6	スルホナート/ フェナート	グループ II	8.0	6.0	2.5
実施例3	カルボキシラート	グループ I	8.5	8.0	4.0
比較例3	サリチラート	グループ I	9.0	6.5	2.5
実施例4	カルボキシラート	グループ II	8.5	7.0	2.5
比較例4	サリチラート	グループ II	8.0	6.0	2.0
比較例7	スルホナート/ フェナート	グループ I	8.0	5.0	2.5
比較例8	スルホナート/ フェナート	グループ II	8.0	5.0	1.0

【0067】

表 5 に示した結果から明らかなように、カルボキシラート含有清浄剤を含有するトランクピストンエンジン潤滑油組成物は、従来のサリチラート含有清浄剤又は従来のスルホナート及びフェナート清浄剤の組合せを含有する潤滑油組成物の場合よりも、高温、特に 320°C のより高い温度における清浄性及び酸化安定性が驚くほど良好になることを示したが、それは、全体により高い評価であることから証明される。

【0068】

示差走査熱量計（DSC）試験

DSC 試験を、ASTM D-6186 に準拠して、試験油の薄膜酸化安定性を評価するのに使用する。サンプルカップ中の試験油への熱流及び試験油からの熱流を、試験の間、基準カップと比較する。酸化開始温度は、試験油の酸化が開始する温度である。酸化誘導時間は、試験油の酸化が開始する時間である。（より高い酸化誘導時間は、より良い特性を意味する）。酸化反応は、結果として発熱反応となり、これは熱流によって明確に示される。酸化誘導時間は、試験油の薄膜酸化安定性を評価するために計算される。

【0069】

DSC 試験の結果を以下の表 6 に記載する。

【表 6】

表 6

表2及び3の TPEO 組成物に対する DSC 酸化試験の結果

	清浄剤	基油	酸化誘導時間 (分)
実施例1	カルボキシラート	グループ I	23.54
比較例1	サリチラート	グループ I	22.24
実施例2	カルボキシラート	グループ II	25.76
比較例2	サリチラート	グループ II	22.98
比較例5	スルホナート/ フェナート	グループ I	13.26
比較例6	スルホナート/ フェナート	グループ II	17.22
実施例3	カルボキシラート	グループ I	30.14
比較例3	サリチラート	グループ I	27.35
実施例4	カルボキシラート	グループ II	30.40
比較例4	サリチラート	グループ II	29.91
比較例7	スルホナート/ フェナート	グループ I	23.62
比較例8	スルホナート/ フェナート	グループ II	22.64

【0070】

表6に示された結果から明らかなように、カルボキシラート含有清浄剤を含有するトラックピストンエンジン潤滑油組成物は、従来のサリチラート含有清浄剤又は従来のスルホナート及びフェナート清浄剤の組合せを含有する潤滑油組成物の場合よりも、試験油の薄膜酸化安定性が驚くほど良好になることを示したが、それは、全体により高い酸化誘導時間から証明される。結果から更に明らかなように、本発明の実施例にアミン系抗酸化剤を添加することにより、薄膜酸化安定性が更に改良される。

【0071】

種々の変更を、本明細書に開示された実施態様に対して行い得ることが理解されるであろう。従って、上記の説明は、限定的なものではなく、単に好ましい実施態様の例示として解釈されるべきである。例えば、上記され、且つ本発明を行うための最良の形態として実施された機能は、単に例示目的のためである。他の構成及び方法を、本発明の範囲及び本質から逸脱することなく当業者は実施できる。更に、当業者は、本明細書に添付された特許請求の範囲及び本質の中で他の変更を想起するであろう。

本発明に包含され得る諸態様は、以下のとおり要約される。

[態様1]

以下の (a) 及び (b) :

(a) 主要量のグループ I 基油及び／又はグループ I I 基油；

(b) 以下の (1) 及び (2) を含む清浄剤組成物：

(1) 直鎖状アルキル置換ヒドロキシ安息香酸の過塩基化塩を含む中過塩基化清浄剤であって、前記アルキル基の少なくとも90モル%がC₂₀以上であり、そして活性成分に基づく前記中過塩基化清浄剤のTBNが約100mg KOH/gから300mg KOH/gである前記中過塩基化清浄剤；及び

(2) 直鎖状アルキル置換ヒドロキシ安息香酸の過塩基化塩を含む高過塩基化清浄剤であって、前記アルキル基の少なくとも90モル%がC₂₀以上であり、そして

10

20

30

40

50

活性成分に基づく前記高過塩基化清浄剤の TBN が約 300 mg KOH / g より高い前記高過塩基化清浄剤を含む低硫黄船舶用留出燃料トランクピストンディーゼルエンジン潤滑油組成物であって、

前記中過塩基化清浄剤の重量%対前記高過塩基化清浄剤の重量%の比が、約 0.1 : 1 から 10 : 1 であり；

前記組成物の TBN が、30 mg KOH / g 未満であり；

前記組成物が、以下の (i) 及び (ii) を含まず；

(i) 少なくとも 50 モル%の、 $C_{14} \sim C_{18}$ であるアルキル基を有するアルキル置換ヒドロキシ安息香酸の塩を含む過塩基化清浄剤；及び

(ii) 硫化金属アルキルフェナートをを含む清浄剤、並びに

更に、前記組成物が、アルキル置換ヒドロキシ安息香酸の塩を含有しない清浄剤を含有しない、

上記低硫黄船舶用留出燃料トランクピストンディーゼルエンジン潤滑油組成物。

[態様 2]

前記低硫黄船舶用留出燃料が、0.1 重量%未満の硫黄を含む、上記態様 1 に記載の潤滑油組成物。

[態様 3]

前記成分 (1) 及び (2) におけるアルキル基が、 C_{20} から C_{28} である、上記態様 1 に記載の潤滑油組成物。

[態様 4]

前記組成物が、アミン系抗酸化剤を含む、上記態様 1 に記載の潤滑油組成物。

[態様 5]

前記アミン系抗酸化剤が、ジフェニルアミン、フェニルアルファナフチルアミン、N, N-ジ (アルキルフェニル) アミン、アルキル化フェニレンジアミン、アルキル化ジフェニルアミン、及びこれらの混合物からなる群から選択される、上記態様 4 に記載の潤滑油組成物。

[態様 6]

前記潤滑油組成物が、ジアルキルジチオリン酸亜鉛及びジアリールジチオリン酸亜鉛からなる群から選択される第 2 級ジアルキルジチオリン酸亜鉛を含む、上記態様 1 に記載の潤滑油組成物。

[態様 7]

前記組成物が、従来のサリチラート系清浄剤を含有しない、上記態様 1 に記載の潤滑油組成物。

[態様 8]

前記組成物が、スルホン酸の塩を含有せず、かつアルキル置換ヒドロキシ安息香酸の塩を含有しないアルキルフェノール清浄剤を含有しない、上記態様 1 に記載の潤滑油組成物。

[態様 9]

以下の (a) 及び (b) ；

(a) エンジンに低硫黄船舶用留出燃料を燃料供給すること、及び

(b) 前記エンジンを潤滑油組成物で潤滑すること；

を含むトランクピストンエンジンを運転する方法であって、

前記潤滑油組成物が、

(1) 主要量のグループ I 基油及び／又はグループ II 基油；

(2) 以下の (i) 及び (ii) を含む清浄剤組成物；

(i) 直鎖状アルキル置換ヒドロキシ安息香酸の過塩基化塩を含む中過塩基化清浄剤であって、前記アルキル基の少なくとも 90 モル%が C_{20} 以上であり、そして活性成分に基づく前記中過塩基化清浄剤の TBN が約 100 mg KOH / g から 300 mg KOH / g である前記中過塩基化清浄剤；及び

10

20

30

40

50

(i i) 直鎖状アルキル置換ヒドロキシ安息香酸の過塩基化塩を含む高過塩基化清浄剤であって、前記アルキル基の少なくとも90モル%がC₂₀以上であり、そして活性成分に基づく前記高過塩基化清浄剤のTBNが約300mg KOH/gより高い前記高過塩基化清浄剤

を含み、

前記中過塩基化清浄剤の重量%対前記高過塩基化清浄剤の重量%の比が、約0.1：1から10：1であり；

前記組成物のTBNが、30mg KOH/g未満であり；

前記組成物が、以下の(i)及び(i i)を含まず；

(i) 少なくとも50モル%の、C₁₄～C₁₈であるアルキル基を有するアルキル置換ヒドロキシ安息香酸の塩を含む過塩基化清浄剤；及び

(i i) 硫化金属アルキルフェナートを含む清浄剤、並びに

更に、前記組成物がアルキル置換ヒドロキシ安息香酸の塩を含有しない清浄剤を含有しない、

上記トランクピストンエンジンを運転する方法。

[態様10]

前記低硫黄船舶用留出燃料が、0.1重量%未満の硫黄を含む、上記態様9に記載の方法。

[態様11]

前記成分(1)及び(2)におけるアルキル基が、C₂₀からC₂₈である、上記態様9に記載の方法。

[態様12]

前記組成物が、アミン系抗酸化剤を含む、上記態様9に記載の方法。

[態様13]

前記アミン系抗酸化剤が、ジフェニルアミン、フェニルアルファナフチルアミン、N、N-ジ(アルキルフェニル)アミン、アルキル化フェニレンジアミン、アルキル化ジフェニルアミン及びこれらの混合物からなる群から選択される、上記態様12に記載の方法。

[態様14]

前記潤滑油組成物が、ジアルキルジチオリン酸亜鉛及びジアリールジチオリン酸亜鉛からなる群から選択される第2級ジアルキルジチオリン酸亜鉛を含む、上記態様9に記載の方法。

[態様15]

前記組成物が、従来のサリチラート系清浄剤を含有しない、上記態様9に記載の方法。

[態様16]

前記組成物が、スルホン酸の塩を含有せず、かつアルキル置換ヒドロキシ安息香酸の塩を含有しないアルキルフェノール清浄剤を含有しない、上記態様9に記載の方法。

10

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
C 1 0 N	20/00	(2006.01)	C 1 0 N	20:00 Z
C 1 0 N	30/04	(2006.01)	C 1 0 N	30:04
C 1 0 N	30/10	(2006.01)	C 1 0 N	30:10
C 1 0 N	40/25	(2006.01)	C 1 0 N	40:25

(56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 1 0 5 4 8 0 (J P, A)
特開 2 0 0 9 - 2 7 0 1 1 3 (J P, A)
米国特許出願公開第 2 0 0 7 / 0 0 2 7 0 4 3 (U S, A 1)
米国特許出願公開第 2 0 0 4 / 0 2 3 5 6 8 6 (U S, A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B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