

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5336365号  
(P5336365)

(45) 発行日 平成25年11月6日(2013.11.6)

(24) 登録日 平成25年8月9日(2013.8.9)

(51) Int.Cl.

F 1

<b>C 10M 137/10</b>	<b>(2006.01)</b>	C 10M 137/10	A
<b>C 10M 141/10</b>	<b>(2006.01)</b>	C 10M 141/10	
<b>C 10M 133/16</b>	<b>(2006.01)</b>	C 10M 133/16	
<b>C 10N 10/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C 10N 10:02	
<b>C 10N 10/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C 10N 10:04	

請求項の数 15 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-520918 (P2009-520918)
(86) (22) 出願日	平成19年7月13日 (2007.7.13)
(65) 公表番号	特表2009-543940 (P2009-543940A)
(43) 公表日	平成21年12月10日 (2009.12.10)
(86) 國際出願番号	PCT/US2007/073428
(87) 國際公開番号	W02008/011339
(87) 國際公開日	平成20年1月24日 (2008.1.24)
審査請求日	平成22年7月6日 (2010.7.6)
(31) 優先権主張番号	11/457,863
(32) 優先日	平成18年7月17日 (2006.7.17)
(33) 優先権主張国	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, ウイクリフ レークランド ブールバード 29400 29400 Lakeland Bou levard, 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	100062409 弁理士 安村 高明
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】内燃エンジンを潤滑し、エンジンの排気制御システムの効率を改善する方法

## (57) 【特許請求の範囲】

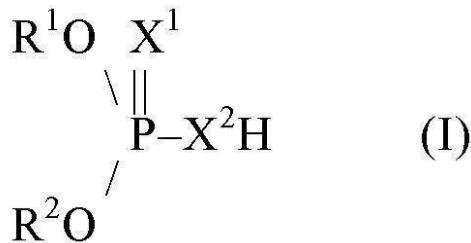
## 【請求項 1】

触媒含有排気ガス後処理装置を装着した内燃エンジンを潤滑する方法であつて、

(a) 基油、および

(b) 式：

## 【化 7】



10

で表されるリン含有化合物の混合物の亜鉛塩を含む潤滑油組成物を該エンジンに供給するステップを含み、

式(I)中、 $X^1$  および  $X^2$  は独立して S または O 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、該リン含有化合物の混合物の  $R^1$  と  $R^2$  とを合わせた平均全炭素原子数は少なくとも 9.5 であり、 $R^1$  および  $R^2$  は、(i) このような基の 4 から 30 重量パーセントが 2 個から 4 個の炭素原子を含有し、(ii) このような基の 70 から 96 重量パーセントが 5 個から 12

20

個の炭素原子を含有することを特徴としており、

該リン含有化合物の混合物中、式(I)の分子の8モルパーセント未満において、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>がそれぞれ、2個から4個の炭素原子を含有し、該混合物中、式(I)の分子の11モルパーセント超において、R<sup>1</sup>が2個から4個の炭素原子を有し、R<sup>2</sup>が5個から12個の炭素原子を有しており、

式(I)内で、O原子に対して位に配置された炭素原子上のR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>中の平均全水素原子数が少なくとも7.25であり、

該潤滑油組成物が、0.12重量パーセントまでのリン濃度であることを特徴とする方法。

【請求項2】

R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>が、(i)このような基の5から30重量パーセントが3個の炭素原子を含有し、(ii)このような基の70から95重量パーセントが6個から10個の炭素原子を含有することを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記リン含有化合物の混合物中の分子の5モルパーセント未満において、各R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>が2個から4個の炭素原子を含有する、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

前記リン含有化合物の混合物中の分子の2モルパーセント未満において、各R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>が2個から4個の炭素原子を含有する、請求項1に記載の方法。

【請求項5】

R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>中の平均全炭素原子数が10.8から15.5である、請求項1に記載の方法。

【請求項6】

R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>中の平均全炭素原子数が11.0から15である、請求項1に記載の方法。

【請求項7】

少なくとも95パーセントのR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>基が、2級アルコールから誘導される、請求項1に記載の方法。

【請求項8】

R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>基が、イソプロパノールならびに4-メチル-2-ペンタノールおよび2,6-ジメチルヘプタン-4-オールの少なくとも1種類を含む混合物から誘導される、請求項1に記載の方法。

【請求項9】

前記潤滑油組成物が、0.08重量パーセントまでのリン濃度であることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項10】

前記潤滑組成物中のリン含有化合物の混合物の金属塩の量が0.2から1.2重量パーセントである、請求項1に記載の方法。

【請求項11】

前記リン含有化合物の混合物が、特定のR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>基の混合物を得るために必要な比率の、(i)および(ii)で示した炭素数を有するアルコールの混合物と、各Xが独立してSまたはOであるP<sub>2</sub>X<sub>5</sub>とを反応させることにより調製される、請求項1に記載の方法。

【請求項12】

前記潤滑組成物が、アルカリまたはアルカリ土類金属含有洗浄剤を更に含む、請求項1に記載の方法。

【請求項13】

前記潤滑組成物が、アシル化窒素含有分散剤を更に含む、請求項1に記載の方法。

【請求項14】

前記エンジンを運転するステップと、低リン含有排気ガスを生成するステップと、前記

10

20

30

40

50

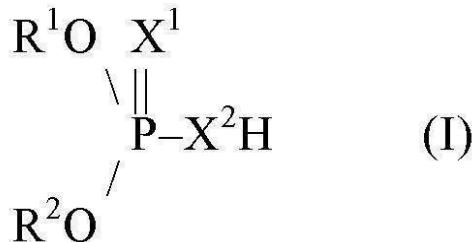
排気ガス後処理装置内で前記触媒と該低リン含有排気ガスとを接触させるステップとを更に含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】

( a ) 基油、および

( b ) 式：

【化 8】



10

で表されるリン含有化合物の混合物の亜鉛塩を含む、潤滑油組成物であつて、

式 ( I ) 中、  $X^1$  および  $X^2$  は独立して S または O 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、該リン含有化合物の混合物の  $R^1$  と  $R^2$  とを合わせた平均全炭素原子数は少なくとも 9.5 であり、

$R^1$  および  $R^2$  は、 ( i ) このような基の 4 から 30 重量パーセントが 2 個から 4 個の炭素原子を含有し、 ( ii ) このような基の 70 から 96 重量パーセントが 5 個から 12 個の炭素原子を含有することを特徴としており、

20

該リン含有化合物の混合物中、式 ( I ) の分子の 8 モルパーセント未満において、  $R^1$  および  $R^2$  がそれぞれ、 2 個から 4 個の炭素原子を含有し、該混合物中、式 ( I ) の分子の 11 モルパーセント超において、  $R^1$  が 2 個から 4 個の炭素数を有し、  $R^2$  が 5 個から 12 個の炭素数を有しており、

式 ( I ) 内で、 O 原子に対して 位に配置された炭素原子上の  $R^1$  および  $R^2$  中の平均全水素原子数が少なくとも 7.25 であり、

該潤滑油組成物が、 0.12 重量パーセントまでのリン濃度であることを特徴とする潤滑油組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、内燃エンジンを潤滑し、エンジンの排気制御システムの効率を改善する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

過去数十年間、亜鉛ジヒドロカルビルジチオリン酸亜鉛 (ZDDP) の形態のリンが、極圧 (EP) 添加剤および耐磨耗添加剤としてエンジンオイル中で使用してきた。しかし、リンの使用に伴う問題は、排気制御システム触媒を汚染し、これにより該システムの効率が低下する場合があることである。この問題に対応するために、一部の SAE 乗用車エンジンオイル分類でリン濃度を低下させてきた。ILSAC GF-1 の導入で、リンのレベルは、1200 ppm (百万分の一) 以下に、GF-3 では 1000 ppm に制限された。しかし、これらのレベルのリンでさえ、触媒汚染は依然として問題点である。

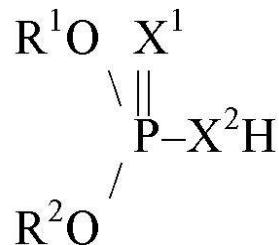
40

【0003】

エンジン潤滑剤中のリンからその寄与を低下することで、排気のリン含有量を低下させる種々の試みが行われてきた。1つのアプローチとして、特許文献 1 は、下式で表される 1 種または複数のリン含有化合物の金属塩を含有する潤滑油組成物を選択することによる内燃エンジンの潤滑方法を記載している。

【0004】

## 【化1】



ここで、1種または複数のリン含有化合物のヒドロカルビル基R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>中の平均全炭素原子数は、少なくとも10.4である。このようなアプローチはある程度の成功を収めたが、適正なエンジン潤滑を提供し、同時に、排気に対するリンの寄与、および対応する触媒汚染リスクを更に低下させるために、この問題は残っている。本発明は、この問題に対する解決法を提供する。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

【0005】

【特許文献1】米国特許出願公開第2005/0166868号明細書

## 【発明の概要】

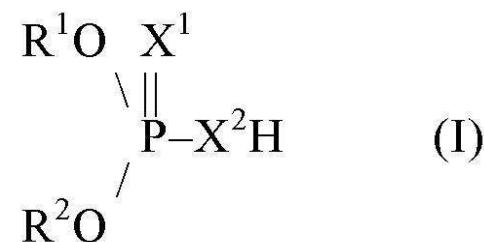
## 【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、組成物、ならびにその組成物を用いる触媒含有排気ガス後処理装置を装着した内燃エンジンを潤滑する方法に関し、前記方法は、(a)基油、および(b)下式で表されるリン含有化合物の混合物の亜鉛塩を含む潤滑油組成物を前記エンジンに供給するステップを含み、

【0007】

## 【化2】



式(I)中、X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は独立してSまたはOであり、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は独立してヒドロカルビル基であり、リン含有化合物混合物のR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とを合わせた平均全炭素原子数は少なくとも9.5であり、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、(i)このような基の4から70重量パーセントが2個から4個の炭素原子を含有し、(ii)このような基の30から96重量パーセントが5個から12個の炭素原子を含有することを特徴としており、リン含有化合物の混合物中、式(I)の分子の8モルパーセント未満において、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>がそれぞれ、2個から4個の炭素原子を含有し、前記混合物中、式(I)の分子の11モルパーセント超において、R<sup>1</sup>が2個から4個の炭素数を有し、R<sup>2</sup>が5個から12個の炭素数を有しており、式(I)内で、O原子に対して位に配置された炭素原子上のR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>中の平均全水素原子数が少なくとも7.25であり、潤滑油組成物が、0.12重量パーセントまでのリン濃度であるとことを特徴とする。

本発明はまた、以下の項目を提供する。

## (項目1)

触媒含有排気ガス後処理装置を装着した内燃エンジンを潤滑する方法であって、

(a)基油、および

(b)式:

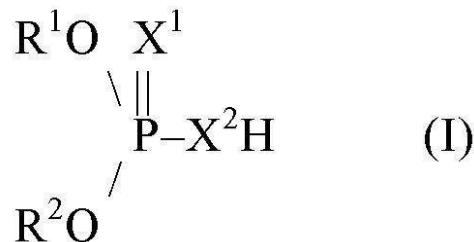
10

20

30

40

【化7】



で表されるリン含有化合物の混合物の亜鉛塩を含む潤滑油組成物を該エンジンに供給する  
ステップを含み、

式(Ⅰ)中、 $X^1$ および $X^2$ は独立してSまたはO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、該リン含有化合物の混合物の $R^1$ と $R^2$ とを合わせた平均全炭素原子数は少なくとも約9.5であり、

R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は、(i) このような基の約 4 から約 30 重量パーセントが 2 個から 4 個の炭素原子を含有し、(ii) このような基の約 70 から約 96 重量パーセントが 5 個から 12 個の炭素原子を含有することを特徴としており、

該リン含有化合物の混合物中、式(Ⅰ)の分子の8モルパーセント未満において、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>がそれぞれ、2個から4個の炭素原子を含有し、該混合物中、式(Ⅰ)の分子の11モルパーセント超において、R<sup>1</sup>が2個から4個の炭素原子を有し、R<sup>2</sup>が5個から12個の炭素原子を有しており、

式(Ⅰ)内で、O原子に対して位に配置された炭素原子上のR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>中の平均全水素原子数が少なくとも7.25であり、

該潤滑油組成物が、約0.12重量パーセントまでのリン濃度であることを特徴とする方法。

---

(項目2)

$X^1$  および  $X^2$  が両方とも硫黄である、項目 1 に記載の方法。

---

( 項目 3 )

R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> 基の 10 から 25 モルパーセントが 2 個から 4 個の炭素原子を含有し、このような基の約 75 から 90 モルパーセントが 5 個から 12 個の炭素原子を含有する、項目 1 に記載の方法。

#### 項目 4：記

R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> が、(i) このような基の約 5 から約 30 重量パーセントが 3 個の炭素原子を含有し、(ii) このような基の約 70 から約 95 重量パーセントが 6 個から 10 個の炭素原子を含有することを特徴とする。項目 1 に記載の方法

### 個別灰度原

上記リン含有化合物の混合物中の分子の 5 モルパーセント未満において、各  $R^1$  および  $R^2$  が 2 個から 4 個の炭素原子を含有する 項目 1 に記載の方法

R 方 2 項

(項目6) リン含有化合物の混合物中の分子の2モルパーセント未満において、各R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>が2個から4個の炭素原子を含有する。項目1に記載の方法

### 方法二

R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> 中の平均全炭素原子数が約 9.5 から約 16.5 である、項目 1 に記載の方法

## の方法。

R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> 中の平均全炭素原子数が約 10.8 から約 15.5 である、項目 1 に記載の方法

## 戦の方法。

R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> 中の平均全炭素原子数が約 1.1.0 から約 1.5 である、項目 1 に記載の方法

## (項目 1 0 )

少なくとも約 9 0 パーセントの R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> 基が、 2 級アルコールから誘導される、 項目 1 に記載の方法。

## (項目 1 1 )

少なくとも約 9 5 パーセントの R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> 基が、 2 級アルコールから誘導される、 項目 1 に記載の方法。

## (項目 1 2 )

少なくとも約 9 9 パーセントの R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> 基が、 2 級アルコールから誘導される、 項目 1 に記載の方法。

## (項目 1 3 )

式 ( I ) 内で、 O 原子に対して 1 位に配置される炭素原子上の R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> 中の平均全水素原子数が少なくとも 7 . 2 5 である、 項目 1 に記載の方法。 10

## (項目 1 4 )

R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> 基が、 イソプロパノールならびに 4 - メチル - 2 - ペンタノールおよび 2 , 6 - ジメチルヘプタン - 4 - オールの少なくとも 1 種類を含む混合物から誘導される、 項目 1 に記載の方法。

## (項目 1 5 )

上記潤滑油組成物が、 約 0 . 0 8 重量パーセントまでのリン濃度であることを特徴とする、 項目 1 に記載の方法。

## (項目 1 6 )

上記潤滑油組成物が、 約 0 . 0 5 重量パーセントまでのリン濃度であることを特徴とする、 項目 1 に記載の方法。 20

## (項目 1 7 )

上記潤滑組成物中のリン含有化合物の混合物の金属塩の量が約 0 . 2 から約 1 . 2 重量パーセントである、 項目 1 に記載の方法。

## (項目 1 8 )

上記リン含有化合物の混合物が、 特定の R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> 基の混合物を得るために必要な比率の、 ( i ) および ( i i ) で示した炭素数を有するアルコールの混合物と、 各 X が独立して S または O である P<sub>2</sub>X<sub>5</sub> とを反応させることにより調製される、 項目 1 に記載の方法。 30

## (項目 1 9 )

上記潤滑組成物が、 アルカリまたはアルカリ土類金属含有洗浄剤を更に含む、 項目 1 に記載の方法。

## (項目 2 0 )

上記潤滑組成物が、 アシル化窒素含有分散剤を更に含む、 項目 1 に記載の方法。

## (項目 2 1 )

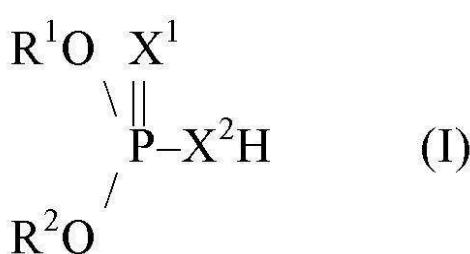
上記エンジンを運転するステップと、 低リン含有排気ガスを生成するステップと、 上記排気ガス後処理装置内で上記触媒と該低リン含有排気ガスとを接触させるステップとを更に含む、 項目 1 に記載の方法。

## (項目 2 2 )

( a ) 基油、 および

## ( b ) 式 :

【化 8 】



40

50

で表されるリン含有化合物の混合物の亜鉛塩を含む、潤滑油組成物であって、

式(Ⅰ)中、 $X^1$  および  $X^2$  は独立して S または O 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、該リン含有化合物の混合物の  $R^1$  と  $R^2$  とを合わせた平均全炭素原子数は少なくとも約 9.5 であり、

$R^1$  および  $R^2$  は、(i) このような基の約 4 から約 30 重量パーセントが 2 個から 4 個の炭素原子を含有し、(ii) このような基の約 70 から約 96 重量パーセントが 5 個から 12 個の炭素原子を含有することを特徴としており、

該リン含有化合物の混合物中、式(Ⅰ)の分子の 8 モルパーセント未満において、 $R^1$  および  $R^2$  がそれぞれ、2 個から 4 個の炭素原子を含有し、該混合物中、式(Ⅰ)の分子の 11 モルパーセント超において、 $R^1$  が 2 個から 4 個の炭素数を有し、 $R^2$  が 5 個から 12 個の炭素数を有しており、

式(Ⅰ)内で、O 原子に対して 位に配置された炭素原子上の  $R^1$  および  $R^2$  中の平均全水素原子数が少なくとも 7.25 であり、

該潤滑油組成物が、約 0.12 重量パーセントまでのリン濃度であることを特徴とする潤滑油組成物。

#### 【発明を実施するための形態】

##### 【0008】

###### 発明の詳細な説明

用語「ヒドロカルビル」は、本発明の文脈の範囲内において、分子の残存部に結合している基を示す場合は、純粹に炭化水素または主に炭化水素の特性を有する基を示す。このような基は、下記のものを含む。

##### 【0009】

(A) 純粹な炭化水素基：すなわち、脂肪族、脂環族、芳香族、脂肪族および脂環族置換芳香族、芳香族置換脂肪族および脂環族の各基等、ならびに、分子の別の部分を介して環を完成させている環状基（すなわち、指示した任意の 2 つの置換基が一緒になって脂環族基を形成できる）。例としては、メチル、オクチル、シクロヘキシル、フェニル等が挙げられる。

##### 【0010】

(B) 置換炭化水素基：すなわち、その基の主に炭化水素の特性を変更しない非炭化水素置換基を含有する基。例としては、ヒドロキシ、ニトロ、シアノ、アルコキシ、アシル等が挙げられる。

##### 【0011】

(C) ヘテロ基：すなわち、特性としては主に炭化水素であるが、炭素以外の原子を含有していなければ炭素原子で構成される、鎖または環内に、前記原子を含有する基。例としては、窒素、酸素および硫黄が挙げられる。

##### 【0012】

一般的に、ヒドロカルビル基中の各 10 炭素原子ごとに約 3 個以下、1 つの実施形態では 1 個以下の置換基またはヘテロ原子が存在することになる。特定の実施形態では、ヒドロカルビル基は非芳香族炭化水素基または飽和炭化水素基である。

##### 【0013】

用語「油溶性」は、25 度 1 リットル当たり少なくとも約 0.5 g 程度まで鉛油に溶解可能な物質を示す。

##### 【0014】

用語「TBN」は、全アルカリ価を示す。これは、物質の塩基性度の全てまたは一部を中和するのに必要な酸（過塩素酸または塩酸）の量であり、サンプル 1 グラム当たりの KOH のミリグラムとして表される。

##### 【0015】

用語「低リン含有排気ガス」は、本明細書に記載されるようなリン含有化合物の亜鉛塩を含む潤滑油組成物で潤滑される、内燃エンジン内で生成する排気ガスであって、リン含

有化合物が本明細書に記載されているようなものでないことを除いて、同じレベルのリンを含有する同じ潤滑油組成物を使用して、同じ条件で生成する排気ガスと比較した場合、比較的低濃度のリンを有する排気ガスを指す。

【0016】

本発明の方法

本発明の方法は、内燃エンジンの潤滑を提供すると同時に、エンジンと共に使用される排気制御システムの効率を改善する。本潤滑油組成物は、エンジン運転中に低リン含有排気ガスを生成する潤滑油組成物であることを特徴とする。低リン含有排気ガスは、排気制御システムへ通常進められる。排気制御システム内で、低リン含有排気ガスは、排気ガス後処理装置内で使用される触媒と接触する。低リン含有排気ガス中のリンは、一般的に、触媒を汚染し、これにより触媒効率を低下させる。しかし、低リン含有排気ガス中のリンのレベルは低下したレベルであるので、触媒の汚染量は低下する。この汚染低下により、排気制御システムの効率が改善される。

【0017】

エンジン運転中の排気ガス中のリンの量は、クランクケース内の潤滑油組成物中に保持されるリンの量と関連する。クランクケース内に保持されるリンの量は、下式から計算できる。

【0018】

【化3】

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

式中、 $\%wt P_{\text{drain}}$ は、ドレンインターバル終了時の、クランクケース内の潤滑油組成物中のリンの重量パーセントであり、 $\%wt M_{\text{new}}$ は、ドレンインターバル開始時の、クランクケース内の潤滑油組成物中の洗浄剤用金属の重量パーセントであり、 $\%wt P_{\text{new}}$ は、ドレンインターバル開始時の、クランクケース内の潤滑油組成物中のリンの重量パーセントであり、 $\%wt M_{\text{drain}}$ は、ドレンインターバル終了時の、潤滑油組成物中の洗浄剤用金属の重量パーセントである。本発明の1つの実施形態では、12000キロメートル(7500マイル)ドレンサイクル後のエンジンのクランクケースオイル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つの実施形態では少なくとも約84重量%であり、1つの実施形態では少なくとも約88重量%であり、1つの実施形態では少なくとも約92重量%であり、1つの実施形態では少なくとも約95重量%であり、1つの実施形態では少なくとも約98重量%である。本発明の1つの実施形態では、120000km(7500マイル)ドレンサイクルの間に排気ガスに伴ってクランクケースオイルから失われるリンの量は、約20重量%以下であり、1つの実施形態では約16重量%以下であり、1つの実施形態では約12重量%以下であり、1つの実施形態では約8重量%以下であり、1つの実施形態では約5重量%以下であり、1つの実施形態では約2重量%以下である。

【0019】

内燃エンジン

本発明に従って運転できる内燃エンジンは、触媒含有排気ガス後処理装置を利用する排気制御システムを装着した任意の内燃エンジンでよい。これらは、閉じたクランクケースシステムとポジティブクランクケースベンチレーションを使用するエンジンを含む。内燃エンジンは、火花点火エンジンまたは圧縮点火エンジンでよい。これらのエンジンには、自動車およびトラックエンジン、2サイクルエンジン、航空ピストンエンジン、船舶および鉄道ディーゼルエンジン等が含まれる。オンハイウェイおよびオフハイウェイエンジンが含まれる。圧縮点火エンジンには、移動および静止動力装置の両方のエンジンが含まれる。圧縮点火エンジンには、トラック全種のみならず都市用バスで使用されるエンジンが含まれる。圧縮点火エンジンには、1サイクル当たり2ストローク型または1サイクル当

10

20

30

40

50

たり 4 ストローク型でよい。圧縮点火エンジンには、高馬力ディーゼルエンジンが含まれる。

【 0 0 2 0 】

排気ガス後処理装置は、触媒コンバーターと呼ばれる場合があり、任意の従来設計でよい。排気後処理装置は、ゼオライト、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$  またはそれらの 2 種類以上の混合物を含むウォッシュコートでコーティングされたセラミックまたは金属の流通路を含むことができる。ウォッシュコートは、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Rh}$ 、 $\text{Ir}$ 、 $\text{Ru}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Ga}$  またはそれらの 2 種類以上の混合物からなる群から選択される触媒を担持する。

10

【 0 0 2 1 】

潤滑油組成物

本発明の方法に従って使用される潤滑油組成物は、通常、多量に存在する 1 種または複数の基油を含む。基油は、潤滑油組成物の約 60 % を超え、1 つの実施形態では約 70 % を超え、1 つの実施形態では約 80 重量 % を超え、1 つの実施形態では約 85 重量 % を超える量で存在してよい。潤滑油組成物は、アルカリ金属含有またはアルカリ土類金属含有洗浄剤、典型的には、耐磨耗剤、EP 添加剤、腐食防止剤および / または酸化防止剤として機能する、式 (I) で表される少なくとも 1 種類のリン含有化合物の金属塩、ならびに典型的には分散剤として機能するアシル化窒素含有化合物を含有する。潤滑油組成物は、当技術分野で知られている他の添加剤を含有できる。

20

【 0 0 2 2 】

潤滑油組成物は、100 で、約  $16.3 \text{ mm}^2/\text{s}$  (cSt) まで、1 つの実施形態では 100 で約 5 から約  $16.3 \text{ mm}^2/\text{s}$  (cSt) まで、1 つの実施形態では 100 で約 6 から約  $13 \text{ mm}^2/\text{s}$  (cSt) までの粘度を有することが可能である。

【 0 0 2 3 】

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 粘度グレードを有することができる。粘度グレードは、SAE 15W-40、SAE 20、SAE 30、SAE 40 または SAE 20W-50 でよい。

30

【 0 0 2 4 】

潤滑油組成物は、約 1 重量 % まで、1 つの実施形態では約 0.5 重量 % まで、例えば 0.05 から 0.5 % の硫黄を含有することを特徴とすることができる。

【 0 0 2 5 】

潤滑油組成物は、約 0.12 重量 % まで、または約 0.10 重量 %、または約 0.08 重量 % まで、または約 0.05 重量 % まで、1 つの実施形態では、約 0.03 から約 0.12 重量 %、1 つの実施形態では約 0.03 から約 0.10 重量 %、1 つの実施形態では約 0.03 から約 0.08 重量 %、1 つの実施形態では約 0.03 から約 0.05 重量 % までのリンを含有することを特徴とすることができる。

【 0 0 2 6 】

40

ASTM D-874-96 の手順により測定されるような潤滑油組成物の灰分は、約 0.3 から約 1.4 重量 %、1 つの実施形態では約 0.3 から約 1.2 重量 %、1 つの実施形態では約 0.3 から約 1.0 重量 % の範囲でよい。

【 0 0 2 7 】

潤滑油組成物は、約 100 ppm まで、1 つの実施形態では約 50 ppm まで、1 つの実施形態では約 10 ppm まで、例えば 0.1 または 1 から 10 ppm までの塩素を含有することを特徴とすることができる。

【 0 0 2 8 】

基油

潤滑油組成物に使用される基油は、米国石油協会 (American Petroleum

50

um Institute (A P I) の基油互換性ガイドライン (Base Oil Interchangeability Guidelines) で定められているようなグループ I から V 中の任意の基油から選択できる。5 種類の基油グループは以下の通りである。

## 【0029】

## 【化4】

基油 分類	硫黄 (%)	および／または	飽和度 (%)	粘度 指数
グループ I	>0.03	および／または	<90	80 ~ 120
グループ II	≤0.03	および	≥90	80 ~ 120
グループ III	≤0.03	および	≥90	≥120
グループ IV	全てポリアルファオレフィン (PAO)			
グループ V	グループ I、II、III または IV に示されていない他のもの全て			

グループ I、II および III は鉱油ベースの原料である。

## 【0030】

基油は、天然油、合成油またはこれらの混合物でよい。天然油は、液状石油等の鉱油潤滑油、およびパラフィン系、ナフテン系またはパラフィン - ナフテン混合系の溶媒処理または酸処理鉱油潤滑油のみでなく、動物油および植物油（例えば、ヒマシ油、ラード油）も含む。石炭または頁岩に由来するオイルも有用である。

## 【0031】

合成油は、重合および共重合オレフィン等の炭化水素油、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、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、類縁体、および同族体を含む。合成油は、エステル化およびエーテル化等により末端ヒドロキシル基が修飾されたアルキレンオキシドポリマーおよびコポリマー、ならびにそれらの誘導体、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等）と種々のアルコール（例えば、ブチルアルコール、ヘキシリアルコール、ドデシルアルコール、2 - エチルヘキシリアルコール、エチレングリコール等）とのエステル、および C<sub>5</sub> から C<sub>12</sub> の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とのエステルを含む。

## 【0032】

1 つの実施形態では、基油は、ポリアルファオレフィン (PAO)、またはフィッシャー・トロプシュ (Fischer - Tropsch) 合成炭化水素に由来するオイルでよい。他の実施形態では、グループ III、またはグループ II およびグループ V オイルの混合物のみではなく、グループ II もしくはグループ III オイルまたはそれらの混合物が使用可能である。

## 【0033】

上記で開示されている種類の未精製、精製および再精製オイルは、天然または合成（ならびに、これらの任意の 2 種類以上の混合物）でも基油として使用できる。

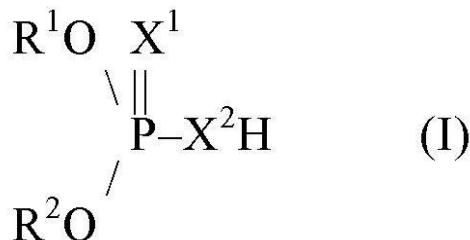
## 【0034】

## リン含有亜鉛塩の混合物

リン含有亜鉛塩の作製に有用なリン含有化合物は、下式で表される化合物の混合物でよい。

## 【0035】

## 【化5】



この式 (I) では、 $X^1$  および  $X^2$  は独立して S または O であり、特定の実施形態では、 $X^1$  および  $X^2$  は両方とも硫黄である。上記の物質は、R 基の性質に応じて、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、「ZDP」、またはジヒドロカルビルジチオリン酸亜鉛として知られる。

## 【0036】

$R^1$  および  $R^2$  は、独立してヒドロカルビル基であり、アルキル基でよい。特定のヒドロカルビル基の選択は、エンジン潤滑剤として使用する場合、排気ガス後処理装置のリン汚染の低下に適している化合物を提供するために重要である。特に、リン含有化合物の混合物の  $R^1$  と  $R^2$  とを合わせた平均全炭素原子数は、少なくとも 9.5 であり、例えば、9.5 から 17、または 9.5 から 16.5、またはその代わりに 10.4 から 16、または 10.8 から 15.5、または 11.0 から 15.0 であるべきである。

## 【0037】

更に、 $R^1$  および  $R^2$  は、(i) このような基の 4 から 30、または 4.5 から 30、または 5 から 30 重量パーセントが 2 個から 4 個の炭素原子を含有し、(ii) このような基の 7.0 から 9.5、または 9.5.5 から 9.6 重量パーセントが 5 個から 12 個の炭素原子を含有することを特徴とする。他の実施形態では、(i) このような基の 10 から 25 重量パーセントが 2 個から 4 個の炭素原子を含有し、(i) 7.5 から 9.0 パーセントが 5 個から 12 個の炭素原子を含む。代替として、(i) このような基の 5 から 30 (または 10 から 25) 重量パーセントが 2 個から 4 個、または 3 個の炭素原子を含有し、(ii) このような基の 7.0 から 9.5 (または 7.5 から 9.0) 重量パーセントが 6 個から 10 個の炭素原子を含有する。(これらの重量パーセントの計算は、誘導されるアルコールの重量に基づくものではなく、 $R^1$  および  $R^2$  基自体に基づくので、当業者にとって明らかなように、若干異なる数が得られるであろう)。

## 【0038】

2 個、3 個または 4 個の炭素原子を含有する R 基は、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、または t-ブタノール等のアルコールの反応から誘導できる。5 個から 12 個の炭素原子を含有する R は、当然のことながら、本明細書で説明されたような R 基の他の要求を満足することを前提として、5 個から 12 個の炭素原子を含有する多数の任意のアルコールの反応から誘導できる。5 個から 12 個の炭素原子を有するアルコールの例としては、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノールが挙げられ、2-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、シクロヘキサノール、2-エチルヘキサノールおよび 2,6-ジメチルヘプタン-4-オール (「ジイソブチルカルビノール」) 等の直鎖、分岐の両方、および環状異性体を含む。1 つの実施形態では、 $R^1$  および  $R^2$  基は、イソプロパノール、ならびに 4-メチル-2-ペンタノールおよび 2,6-ジメチルヘプタン-4-オールの少なくとも一方を含む混合物から誘導される。

## 【0039】

更に、式 (I) の  $R^1$  および  $R^2$  基中の O 原子の 1 位の炭素原子上に配置される平均全水素原子数が、少なくとも 7.25、またはその代わりに 9 から 12 になるように、 $R^1$  および  $R^2$  基を選択する。R 基中の 1 位 (複数可) は、酸素原子に結合している炭素原子に直接隣接する炭素原子として定義されることが理解されよう。従って、例えば、イソブロピル基は、1 位の炭素原子上に 6 個の水素原子を、n-ヘキシル基は、1 位の唯一の炭

10

20

30

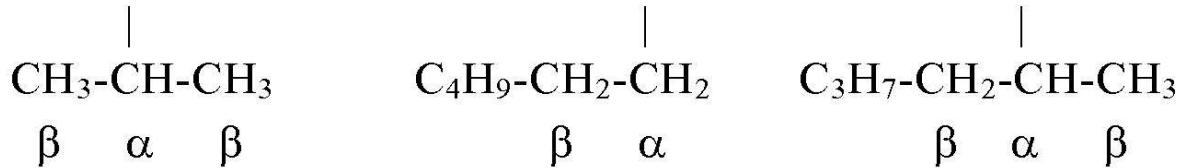
40

50

素原子上に 2 個の水素原子を有し、2 級ヘキシル基は、検討する特定の異性体に応じて、位の炭素原子上に 5 個までの水素原子を有することができる。

【0040】

【化6】



図示したように、所与の分子中の  $R^1$  と  $R^2$  が両方ともイソプロピルの場合、その分子に上記 水素が合計 12 個ある。  $R^1$  がイソプロピルで、 $R^2$  が  $n$  - ヘキシルの場合、その分子に上記 水素が 8 個ある。平均値は、混合物中の式 (I) の全分子の平均となる。

【0041】

この要求に関する場合、特定の実施形態では、2 級基である  $R$  基の百分率は、少なくとも 90 モルパーセント、または少なくとも 95 パーセント、または少なくとも 97 パーセントが可能である。

【0042】

理論に拘わることは全く意図していないが、式 (I) の化合物 (または化合物の混合物) 中の  $R^1$  および  $R^2$  基中の 炭素位上の水素を平均少なくとも 7.25 個有することは、脱離による分子の反応経路を促進するために望ましいと考えられる。これは、言い換えると、エンジン内で金属表面と相互作用可能な 1 種または複数の P 含有種を生成し、これにより磨耗が低下すると考えられる。

【0043】

これまで列挙した要求だけであれば、個々の ZDP を調製するためのアルコールを適切に選択し、次に個々の ZDP を適切な比率でブレンドすることだけで、必要特性を有する  $R$  基を得ることができよう。ZDP の従来の合成は、よく知られている。これは、五硫化リン ( $P_2S_5$ ) とアルコールまたはフェノールが反応して、上記の式 (I) に対応する  $O, O$  - ジヒドロカルビルホスホジチオ酸を形成することを通常含む。この反応は、20 から 200 の温度で、4 モルのアルコールまたはフェノールを 1 モルの五硫化リンと混合することを従来から含む。この反応で、硫化水素が放出される。この酸は、次に、酸化亜鉛等の塩基性亜鉛化合物と反応して塩を形成する。アルコールから誘導される  $R$  基は、アセチレン性不飽和がなく、通常エチレン性不飽和もないであろう。

【0044】

しかし、本発明で使用される物質には、従来の合成経路では容易に満足されない、更なる要求がある。特に、本発明の物質では、リン含有化合物の混合物中の式 (I) の分子の 8 モルパーセント未満 (または 6、または 4 パーセント未満、例えば 0.5 から 3 %、または 1 から 5 %) において、各  $R^1$  および  $R^2$  は 2 個から 4 個の炭素原子を含有し、前記混合物中の式 (I) の分子の 11 (または 15 または 18) モルパーセントを超えるところで、 $R^1$  は 2 個から 4 個の炭素原子を含有し、 $R^2$  は 5 個から 12 個の炭素原子を含有する。すなわち、小さいパーセントの分子のみで、両方の  $R$  基が 2 個から 4 個の炭素原子の短鎖基である。更に、比較的より大きなパーセントの分子において、少なくとも 1 つの  $R$  基はより長鎖基であり、一方  $R$  基の 1 つは短鎖基 (例えば、C3) である。

【0045】

選択されたアルキル基を含有する適切な量の ZDP を調製し、次に混合することにより、混合 ZDP、すなわち混合された鎖長の特定のアルキル基を有するものを調製することは、慣例的なやり方である。例えば、50 モルパーセントの C3 基、および 50 モルパーセントの C6 基を有する混合 ZDP は、イソプロパノールから調製した 0.5 モルの ZDP およびヘキサノールから調製された 0.5 モルの ZDP を混合することにより容易に調製できよう。本発明の要点に迫れば、約 14 モルパーセントの C3 基を含有する ZDP、および約 86 モルパーセントの C6 基を含有する ZDP の混合物が、2 種類の商業的に入

10

20

30

40

50

手可能な式(I)の物質を混合することにより、通例的に作製されたであろう。2種類の材料は、77モルパーセントの100%C6アルキル基を含有している物質(P)、ならびに23モルパーセントの60モル%のC3基および40モル%のC6基で調製される物質(Q)である。式(I)の2種類の物質(P)および(Q)を混合し、その混合物をZnOと反応して、ZDPを形成するか、さもなければ、物質(P)および(Q)から別々に調製した2種類のZDPが混合されよう。しかし、任意の上記混合物中では、R基の分布は、式(I)の構成分子中のR基の分布を反映することになる。従って、(Q)内では、統計に基づけば、分子の約36モルパーセントが、2つのC3基を含有するであろう。従って、(P)+(Q)から誘導された2種類のZDPの混合物中では、式(I)で表される分子の約8.3モルパーセントが、2つのC3基を含有するであろう。

10

#### 【0046】

しかし、本発明では、リン揮発度を低下させるために、式(I)の分子の8モルパーセント未満が、他の実施形態では6未満または4パーセント未満が、2つの上記短鎖R基を含有するであろうことが要求される。現在、この特性が、リン揮発度を低下するために重要なことが見出されており、このことは、混合アルコール経路によりZDPを調製することにより対応可能である。特に、本明細書で規定したような炭素数を有するアルコールの必要混合物を、初めに必要な比率で混合することにより調製して、所望のまたは特定のR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>基の混合物を得ること、およびこのアルコール混合物をP<sub>2</sub>S<sub>5</sub>等のリン原料と反応すること、続いてZnを用いて塩にする式(I)の分子の混合物を形成することにより、ZDPを調製する。前のパラグラフで与えられた例に対して上記のプロセスを使用することにより、2つのC3基を有する分子を8.3モルパーセントで得るのではなく、式(I)の分子のわずか2モルパーセントが2つのC3基を有する混合物が得られる。同様に、混合物内で、式(I)の分子の約74モルパーセントが2つのC6基を含有し、約24モルパーセントが1つのC3基および1つのC6基を含有する。従って、C3/C3物質およびC6/C6物質の量が低下し、C3/C6物質の量は増加することになる。

20

#### 【0047】

従って、本発明の方法は、通例の物質等と同等の全体的な、すなわち総組成を有する混合アルコールを用いてZDPを適正に調製できる。しかし、調製された特定の物質は、より低分子量およびより高分子量のアルキル基の、より効率的に有利な分布を個々の分子内に有するので、以前から知られているものよりも磨耗性能とリン揮発度の優れたバランスを提供する。特定の実施形態では、2個から4個の炭素原子の2つのR基を有する式(I)の構造のモル百分率は、8未満、または6未満、または4未満、または実に3未満であり、混合R基、すなわち1つの2個から4個(例えば、3個)の炭素原子および1つの5個から12個(例えば、6個)の炭素原子を有するモル百分率は、11を超えることは15を超えることは18、または実に20を超えることに留意することで、上記の分布を特徴付けることもできる。

30

#### 【0048】

酸化亜鉛の反応の間に、例えば、3モルの中性ジチオリン酸亜鉛と1モルの酸化亜鉛との反応から、ZDPの塩基性変性物を形成できることも知られている。従って、種々の量の塩基性亜鉛塩を、存在する場合は、存在する当量過剰量の酸化亜鉛に応じて形成できる。特定の実施形態では、5から40パーセント、または10から30パーセント、または15から25パーセントの上記塩基性亜鉛塩がZDP中に存在してもよい。亜鉛塩の形成を補助するために、種々の量のカルボン酸を使用することによりZDPを調製することも可能であり、特定の量のカルボン酸がZDP混合物内に取り込まれてもよい。例えば、酢酸、ヘキサン酸または2-エチルヘキサン酸等のオクタン酸等の、C2からC18またはC12までのカルボン酸のいずれかが使用できる。カルボン酸の量は、存在する場合は、酸化亜鉛1当量当たり、0.01(またはそれ未満)から0.5当量、または酸化亜鉛1当量当たり、0.02から0.3、もしくは0.1から0.25等量が典型的には可能である。このパラグラフ中に記載された変化量は、個別にまたは共に、本発明の特許請求の

40

50

範囲内を包含することを意図する。

【0049】

このリン含有亜鉛塩は、約0.12重量%、1つの実施形態では0.02または0.03から0.12重量%パーセント、1つの実施形態では、0.03%から0.10重量%、1つの実施形態では0.03から0.08重量%、1つの実施形態では0.03から0.05重量%のリン濃度を潤滑油組成物に提供するのに十分な濃度で、潤滑油組成物中に使用できる。リン含有亜鉛塩の量は、典型的には0.2から1.2重量パーセント、または0.5から1.0重量%、または当業者には明確であろうような他の量でよい。

更なる潤滑油添加剤

潤滑油組成物は、当技術分野で知られている他の潤滑剤添加剤を含有してもよい。これらは、例えば、腐食防止剤、酸化防止剤、粘度調整剤、分散粘度指数調整剤、流動点降下剤、摩擦調整剤、上記で説明した以外の耐磨耗剤、上記で説明した以外のEP剤、上記で説明した以外の分散剤、上記で説明した以外の洗浄剤、流動性調整剤、銅不動態化剤、消泡剤等が挙げられる。上記の各添加剤は、使用される場合は、潤滑剤に対して所望の特性を付与するために、機能的に有効な量で使用される。一般的に、これらの各添加剤の濃度は、使用される場合、潤滑油組成物の全重量を基準として、0.001%から20重量%、1つの実施形態では0.01%から10重量%の範囲である。

【0050】

濃縮物および希釈剤

上記の潤滑油添加剤は、直接基油に添加でき、潤滑油組成物を形成する。ただし、1つの実施形態では、1つまたは複数の添加剤が、鉛油、合成油、ナフサ、アルキル化（例えば、C10～C13アルキル）ベンゼン、トルエンまたはキシレン等の実質的に不活性で、通常は液体の有機希釈剤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、1%から99重量%、1つの実施形態では10%から90重量%の上記の希釈剤を通常含有する。濃縮物を、基油に添加して潤滑油組成物を形成してもよい。

【実施例】

【0051】

80の温度で、以下で説明するようなアルコール混合物を五硫化リンと反応および混合することにより、混合R基を有する数種のZDP組成物を調製する。得られた混合酸を、次に示した量の酸化亜鉛と反応して、混合亜鉛塩を形成する。

【0052】

（調製例1）

12モルパーセントのイソプロパノールおよび88モルパーセントの4-メチル-2-ペンタノールの混合物を、五硫化リンと、約4.5:1のモル比、最高温度80で反応する。得られたジチオリン酸混合物を、鉛油に懸濁した12モル%過剰量の酸化亜鉛と、90の温度で4時間反応する。反応が完了した後、反応で発生した水および過剰量のアルコールを、90、2.7kPa(20mmHg)の減圧下で蒸留する。約9重量パーセントの希釈油を含有する生成物は、全アルカリ価(TBN、ASTM D-2896)が5.56であり、<sup>31</sup>PNMR分析によると、約14パーセントの塩基性ジチオリン酸亜鉛を含んでいる。生成物は、8.70%のPおよび9.45%のZnを含有している。（塩基性亜鉛塩は、酸化亜鉛反応の間に3モルの中性ジチオリン酸亜鉛および1モルの酸化亜鉛から形成される公知の物質である。塩基性亜鉛塩は、強鉛酸で滴定される4面体錯体の形態であると考えられており、生成混合物のTBN含有率を説明すると考えられている）。

【0053】

（調製例2）

生成物のTBNが5.5であり、<sup>31</sup>PNMR分析による塩基性塩パーセントが約14モルパーセントであるような量の酸化亜鉛を使用することを除いて、調製例1を実質的に繰り返す。生成物は、8.7%のPおよび9.45%のZnを含有する。

【0054】

10

20

30

40

50

## (調製例 2 a )

生成物の TBN が 8.03 であり、<sup>31</sup>P NMR 分析による塩基性塩パーセントが約 18 モルパーセントであるような追加の酸化亜鉛を使用することを除いて、調製例 1 を実質的に繰り返す。生成物は、8.56% の P および 9.45% の Zn を含有する。

## 【0055】

## (調製例 3 )

酢酸促進剤を使用し、使用される酸化亜鉛量で、16.8 の TBN で、塩基性塩パーセントが約 29 モルパーセントである生成物が得られることを除いて、調製例 1 を実質的に繰り返す。酢酸促進剤の量は、投入された酸化亜鉛の 4 重量パーセントである。生成物は、8.25% の P および 9.64% の Zn を含有する。

10

## 【0056】

## (調製例 4 )

659 g (1.97 当量) の調製例 1 のジチオリン酸混合物および 80 g (0.555 等量) の 2 - エチルヘキサン酸促進剤を、111.5 g (2.75 等量) の酸化亜鉛と反応させて、51.5 の TBN および約 21 モルパーセントの塩基性 ZDP 塩を有する生成物を得る。生成物は、7.47% の P および 10.76% の Zn を含有する。

## 【0057】

## (調製例 5 (比較))

この物質は、60 モル% のイソプロパノールおよび 40 モル% の 4 - メチル - 2 - ペンタノールを構成アルコールとして使用することで調製される商業的に入手可能な ZDP である (この物質は約 8 から 9% の希釈油を含有する)。生成物は、10.0% の P および 11.05% の Zn を含有する。

20

## 【0058】

## (調製例 6 (比較))

調製例 1 にあるような、同じ全体的なアルコール由来の R 基の混合物を有する ZDP の混合物を調製する。ただし、この混合物を、79 から 80 モル重量% の 4 - メチル - 2 - ペンタノールを構成アルコールとして使用して調製する従来の ZDP (8 から 9% の希釈油を含有している) と 19 から 20 重量パーセントの調製例 5 の従来の ZDP とを混合することにより調製する。混合物は、8.5% の P および 9.67% の Zn を含有する。

## 【0059】

30

## (調製例 7 )

88 モルパーセントの 4 - メチル - 2 - ペンタノールを 88 モルパーセントのジイソブチルカルビノールに置き換えることを除いて、調製例 1 を実質的に繰り返す。生成物は、7.04 重量% の P および 7.22 重量パーセントの Zn を含有し、0.66 の TBN を有し、約 8 パーセントの塩基性ジチオリン酸亜鉛を含む。

## 【0060】

## (処方 1、2、3 および 4 )

特定の上記の調製例 (それらの少量の希釈油を含む) を、典型的な高馬力ディーゼル潤滑剤の潤滑剤処方を調製することに使用する。各処方は、同一の、またはほぼ同一量の鉛油、オレフィンコポリマー粘度調整剤、ポリマー状流動点降下剤、酸化防止剤、腐食防止剤、コハク酸イミド分散剤ならびにアルキルコハク酸無水物、過塩基性スルホン酸カルシウム洗浄剤および消泡剤を含有する。この処方に対して、Selby - Noack (商標) リン排出指数 (Phosphorus Emissions Index) 試験 (ASTM D5800、修正) を行う。この試験は、少量 (< 10 g) の未使用オイルサンプルを 250 の空気に 1 時間暴露し、揮発性成分を集めることを含む。リンの量は、ASTM D4951 によって測定される。P 挥発度およびリン排出指数 (PEI) に関する結果を、下記の表 1 に示す。

40

## 【0061】

## 【表1】

表1

処方	調製例、量	未使用オイル中の ppm P	揮発物中の ppm P	PEI (mg 挥発物 P / L オイル)
1	2, 1.48%	1146	142	14
2	4, 1.48%	988	82	8
3 (比較)	5 (比較), 1.15%	1034	276	25
4	7, 1.42%	929	37	3

本発明のZDPは、従来のZDPと比較して、低下したリン揮発度を示す。

## 【0062】

(処方5、6および7)

処方を、鉱油、粘度指数改良剤、コハク酸イミド分散剤、酸化防止剤、摩擦調整剤、過塩基性スルホン酸カルシウム洗浄剤および消泡剤を含有するエンジン潤滑剤で調製する。処方5は、1.03パーセントの調製例4のZDP混合物を含有し、処方6(比較)は0.82パーセントの調製例6(比較)のZDP混合物を含有し、処方7は1.21パーセントの調製例7のZDP混合物を含有する。その他の場合は、処方は実質的に同一である。(処方6は処方5に比べ、若干異なるコハク酸イミド分散剤を約0.3%多めに含有し、オイル、VI改良剤およびZDP成分を除いた処方7の添加剤一揃いの量は、約1.14倍に增量している)。

## 【0063】

処方5、6および7では、ファレックスブロックオンリング(Falex Block on Ring)磨耗試験を行う。試験を、125、速度1000rpm、荷重445N(45.4kg、1001b)、オイルサンプル60mL、試験時間60分で実施する。試験ブロックは、超プロフェラルねずみ鉄(super proferal gray cast iron)から作製されている。試験表面を、XPS(X線光電子スペクトル法)により評価する。XPSにより、試験サンプル鋼の表面皮膜上および表面直下にある元素状リンの分析が可能になる。表面層にまたは表面層の下にあるより高レベルのリンは、より効率的な耐磨耗特性の付与を示す。下記の表2に、表面または表面下の指示された深さで観測した、Pパーセントに関して得られた結果を示す。

## 【0064】

## 【表2】

表2

処方	調製例	表面	5 nm	70 nm
5	4	6.7	9.6	3.3
6(比較)	6(比較)	5.9	7.4	0 <sup>a</sup>
7	7	3.4	5.5	3.1

a: 0.1%未満

結果は、本発明のZDP混合物が、特に最表面より下の深さで、鋼表面に対して、比較混合物より保護的なリンを付与することを示す。

## 【0065】

本発明を、その好ましい実施形態に関して説明してきたが、種々のその改変が、当業者にとって本明細書を読んだ直後に明確となるであろうと理解されたい。このため、本明細書で開示した本発明は、添付の特許請求の範囲内に収まるような改変を網羅することを意図していると理解されたい。

## 【0066】

上記で言及した各文献は、参照により本明細書に取り込まれる。実施例、またはそれ以外で明示した場合を除いて、物質、反応条件、分子量、炭素原子数等の量を特定する本記述中の数量は、全て「約」という語によって変更されると理解されたい。特に示さない限り、本明細書で言及した各化学品または組成物は、異性体、副生物、誘導体、および市販グレード中に存在すると通常理解されている、他のそのような物質を含有する場合がある、市販グレード物質として解釈すべきである。ただし、特に示さない限り、各化学成分の量は、市販の物質に通例存在する全ての溶媒または希釈油を除いて示される。本明細書で説明した量、範囲および比の上限および下限は、独立して組み合わせてよいと理解されたい。同様に、本発明の各要素の範囲および量は、任意の他の要素の範囲および量と一緒に使用できる。本明細書で使用する場合、表現「本質的にからなる」は、検討している組成物の基本的で新規な特性にさして影響することがない物質を含むことを許容する。

## フロントページの続き

- (51) Int.Cl. F I
- |              |           |              |   |
|--------------|-----------|--------------|---|
| C 10 N 20/00 | (2006.01) | C 10 N 20:00 | Z |
| C 10 N 30/00 | (2006.01) | C 10 N 30:00 | Z |
| C 10 N 30/06 | (2006.01) | C 10 N 30:06 |   |
| C 10 N 40/25 | (2006.01) | C 10 N 40:25 |   |
- (74) 代理人 100113413  
弁理士 森下 夏樹
- (72) 発明者 アル - アハマド , サレーム  
アメリカ合衆国 オハイオ 44092-2298 , ウイクリフ レークランド ブールバード  
29400
- (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 , ティンバーレーク , イースト ショア ブールバー  
ド 90
- (72) 発明者 ケリー , ジャック  
アメリカ合衆国 オハイオ 44092-2298 , ウイクリフ レークランド ブールバード  
29400
- (72) 発明者 パデルスキー , ジヨン ケー .  
アメリカ合衆国 オハイオ 44092-2298 , ウイクリフ レークランド ブールバード  
29400
- (72) 発明者 アダムス , ポール イー .  
アメリカ合衆国 オハイオ 44092-2298 , ウイクリフ レークランド ブールバード  
29400
- (72) 発明者 バルダス , エワ  
アメリカ合衆国 オハイオ 44092-2298 , ウイクリフ レークランド ブールバード  
29400
- 審査官 坂井 哲也
- (56) 参考文献 特開2001-081493 (JP, A)  
特表2005-529218 (JP, A)  
特開平09-125083 (JP, A)  
特表2003-517094 (JP, A)
- (58) 調査した分野 (Int.Cl. , DB名)  
C 10 M 101/00 - 177/00  
C 10 N 40/25 - 40/28