

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-509731

(P2005-509731A)

(43) 公表日 平成17年4月14日(2005.4.14)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

F 1

テーマコード(参考)

**C 1 OM 173/00**  
**C 1 OM 101/02**  
**C 1 OM 125/10**  
**C 1 OM 125/20**  
**C 1 OM 129/32**

C 1 OM 173/00  
C 1 OM 101/02  
C 1 OM 125/10  
C 1 OM 125/20  
C 1 OM 129/32

4 H 1 O 4

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 65 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-545764 (P2003-545764)  
(86) (22) 出願日 平成14年6月27日 (2002.6.27)  
(85) 翻訳文提出日 平成15年12月25日 (2003.12.25)  
(86) 國際出願番号 PCT/US2002/020750  
(87) 國際公開番号 WO2003/044138  
(87) 國際公開日 平成15年5月30日 (2003.5.30)  
(31) 優先権主張番号 60/302,074  
(32) 優先日 平成13年6月29日 (2001.6.29)  
(33) 優先権主張国 米国(US)  
(31) 優先権主張番号 60/302,180  
(32) 優先日 平成13年6月29日 (2001.6.29)  
(33) 優先権主張国 米国(US)  
(31) 優先権主張番号 60/342,734  
(32) 優先日 平成13年12月20日 (2001.12.20)  
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 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】懸濁された固体塩基を有する油中水性乳濁液からの潤滑剤

## (57) 【要約】

本発明は、以下：a ) 主要量の潤滑粘度の油、b ) 油中水形乳濁液を形成し得る少なくとも1つの乳化剤、c ) 必要に応じて、油不溶性溶媒または溶媒ブレンド、およびd ) 塩基、を含有し、ここで該塩基は、少なくとも1TBNで該潤滑剤に寄与し、少なくとも10重量%の該塩基は、油不溶性溶媒中で不溶性であり、そして該不溶性塩基は、アルミニウム塩基、アルカリ塩基またはアルカリ土類塩基の油相内で、乳化剤(オーバーベース化乳化剤)の存在下で、酸とインサイチュで化学反応することによって形成されたとして特徴付けられるよりむしろ、前もって化合物として添加され、そしてここで該塩基は、ホウ酸化合物ではない、潤滑剤を提供する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

潤滑剤であって、該潤滑剤は、以下：

- a ) 主要量の潤滑粘度の油、
- b ) 油中水形乳濁液を形成し得る少なくとも 1 つ以上の乳化剤、
- c ) 必要に応じて、油不溶性溶媒または溶媒ブレンド、および
- d ) 水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化リチウムまたは水酸化アルミニウム；炭酸カリウムもしくは炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウムもしくは炭酸水素ナトリウム、炭酸カルシウムもしくは炭酸水素カルシウム、炭酸マグネシウムもしくは炭酸水素マグネシウム、または炭酸リチウムもしくは炭酸水素リチウム；C 1 - C 5 有機酸のカリウム塩、C 1 - C 5 有機酸のナトリウム塩、C 1 - C 5 有機酸のカルシウム塩、C 1 - C 5 有機酸のマグネシウム塩、またはC 1 - C 5 有機酸のリチウム塩；酸化マグネシウム；アンモニア；アミン；部分的に中和されたアミン、炭酸ゲアニジン；尿素；あるいは点火の際にアンモニアを発生する他の有機窒素化合物、あるいはこれらの組み合わせの形態の塩基、

を含有し、ここで該塩基は、少なくとも 1 TBN で該潤滑剤に寄与し、少なくとも 10 重量 % の該塩基は、油不溶性溶媒中で不溶性であり、そして該不溶性塩基は、アルミニウム塩基、アルカリ塩基またはアルカリ土類塩基の油相内で、乳化剤（オーバーベース化乳化剤）の存在下で、酸とインサイチュで化学反応することによって形成されたとして特徴付けられるよりむしろ、前もって化合物として添加され、そしてここで該塩基は、ホウ酸化合物ではない、潤滑剤。

## 【請求項 2】

前記塩基は、5 ナノメートル～100 ミクロンの光散乱による数平均粒径を有して分散相中に存在する、請求項 1 に記載の潤滑剤。

## 【請求項 3】

前記油不溶性溶媒は水を含有し、そして該水は、該溶媒と前記塩基とを合わせた重量の約 2 重量 % ~ 約 50 重量 % である、請求項 1 に記載の潤滑剤。

## 【請求項 4】

少なくとも 30 (mg KOH / g の単位で報告される) の TBN (より望ましくは 50 ) を有し、そして前記塩基は、5 ナノメートル～100 ミクロンの光散乱による数平均粒径を有して分散相中に存在する、請求項 1 に記載の潤滑剤。

## 【請求項 5】

前記 TBN 値の少なくとも 50 % は、前記溶媒中に分散された前記不溶性塩基に起因する、請求項 1 に記載の潤滑剤。

## 【請求項 6】

前記不溶性塩基は、カルシウムまたはマグネシウムの酸化物塩、水酸化物塩、または炭酸塩を含む、請求項 1 に記載の潤滑剤。

## 【請求項 7】

少なくとも 1 つの従来の潤滑油分散剤ならびに少なくとも 1 つの従来の潤滑油清浄剤および / または抗酸化剤をさらに含有する、請求項 1 に記載の潤滑剤。

## 【請求項 8】

前記潤滑剤は、内燃機関の輪領域または燃焼領域に注入されるように設計された潤滑剤である、請求項 1 に記載の潤滑剤。

## 【請求項 9】

前記潤滑剤は、少なくとも 40 の TBN を用いて、高イオウ含量の燃料に関連する酸性の反応生成物を中和するように設計される、請求項 8 に記載の潤滑剤。

## 【請求項 10】

内燃機関における潤滑剤であって、該潤滑剤は、以下：

- a ) 約 50 重量 % ~ 約 99 重量 % の 1 つ以上の潤滑粘度の油、
- b ) 50 重量 % までの油不溶性溶媒、

c ) 油中水形乳濁液を形成し得る約 0 . 5 重量 % ~ 約 1 5 重量 % の乳化剤、および  
 d ) 約 0 . 5 重量 % ~ 約 3 0 重量 % の水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化リチウムまたは水酸化アルミニウム；炭酸カリウムもしくは炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウムもしくは炭酸水素ナトリウム、炭酸カルシウムもしくは炭酸水素カルシウム、炭酸マグネシウムもしくは炭酸水素マグネシウム、または炭酸リチウムもしくは炭酸水素リチウム；C 1 - C 5 有機酸のカリウム塩、C 1 - C 5 有機酸のナトリウム塩、C 1 - C 5 有機酸のカルシウム塩、C 1 - C 5 有機酸のマグネシウム塩、またはC 1 - C 5 有機酸のリチウム塩；酸化マグネシウム；アンモニア；アミン、部分的に中和されたアミン、尿素；炭酸ゲアニジン、あるいは点火の際にアンモニアを発生する他の有機窒素化合物、あるいはこれらの組み合わせの形態の塩基、  
 を含有し、

ここで該塩基は、少なくとも 1 T B N で該潤滑剤に寄与し、少なくとも 1 0 重量 % の該塩基は、油不溶性溶媒中で不溶性であり、そして該塩基は、アルミニウム塩基、アルカリ塩基またはアルカリ土類塩基の油相内で、乳化剤（オーバーベース化乳化剤）の存在下で、酸とインサイチュで化学反応することによって形成されたとして特徴付けられるよりむしろ、前もって化合物として添加され、そしてここで該塩基は、ホウ酸化合物ではなく、ここで、必要に応じて、該塩基の不溶性部分は、該油不溶性溶媒中に分散され、ブレンドされた溶媒塩基を形成し、次いで、該ブレンドされた溶媒塩基は、前記潤滑粘度の油中に分散される、潤滑剤。

#### 【請求項 1 1】

内燃機関の燃焼室の表面の少なくともいくらかを潤滑化する方法であって、該方法は、以下：

分散性粒子状塩基性添加物から該燃焼室に、少なくとも 1 0 の T B N を有する潤滑油を添加する工程、

該燃焼室に燃料を添加する工程、および

該燃焼室で該燃料を燃焼する工程、

を包含し、改良として、少なくとも 1 0 モル % の T B N の塩基を、分散性粒子状塩基として組込む工程を包含し、該塩基は、油不溶性溶媒中に分散され、次いで、乳化相として該潤滑油中に分散され、その結果、該潤滑油の T B N は、m g KOH / 油の g として表される T B N スケールにおいて少なくとも 1 0 単位であり、該 1 0 単位は、該分散性粒子状塩基を組込む前より高く、ここで該塩基は、アルミニウム塩基、アルカリ塩基またはアルカリ土類塩基の油相内で、乳化剤（オーバーベース化乳化剤）の存在下で、酸とインサイチュで化学反応によって形成されるよりむしろ、前もって形成された化合物として添加される、方法。

#### 【請求項 1 2】

請求項 1 1 に記載の方法であって、前記塩基は、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化リチウムまたは水酸化アルミニウム；炭酸カリウムもしくは炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウムもしくは炭酸水素ナトリウム、炭酸カルシウムもしくは炭酸水素カルシウム、炭酸マグネシウムもしくは炭酸水素マグネシウム、または炭酸リチウムもしくは炭酸水素リチウム；C 1 - C 5 有機酸のカリウム塩、C 1 - C 5 有機酸のナトリウム塩、C 1 - C 5 有機酸のカルシウム塩、C 1 - C 5 有機酸のマグネシウム塩、またはC 1 - C 5 有機酸のリチウム塩；酸化マグネシウム；炭酸ゲアニジン；アンモニア；尿素；あるいは、これらの組み合わせから選択され、ここで該塩基は、分散相に添加された場合、5 ナノメートル ~ 1 0 0 ミクロンの光散乱による数平均粒径を有する、方法。

#### 【請求項 1 3】

前記潤滑油の T B N は、前記分散性粒子状塩基を、前記油不溶性溶媒中に組込むことによって、少なくとも約 3 0 単位増加する、請求項 1 1 に記載の方法。

#### 【請求項 1 4】

前記油不溶性溶媒中の分散性粒子状塩基は、MgO、Mg(OH)<sub>2</sub>、NaOH、Ca(

10

20

30

40

50

$\text{O H}_2$ 、 $\text{K OH}$ 、炭酸グアニジン、 $\text{LiOH}$ または $\text{CaCO}_3$ 、あるいはこれらのブレンドを含む、請求項11に記載の方法。

【請求項15】

前記燃焼室に添加された前記潤滑油は、約5重量%～約30重量%の水および約5重量%～約30重量%の前記塩基を含有する、請求項11に記載の方法。

【請求項16】

前記内燃機関は、船舶ディーゼルエンジンであり、そして前記燃料は、約0.1重量%から約4.5重量%の硫黄含量を有し、該燃料は、前記燃焼室中で酸性の反応生成物を生成する、請求項11に記載の方法。

【請求項17】

全塩基数が少なくとも1である潤滑剤を形成するためのプロセスであって、該プロセスは、以下：

- a) 塩基の一部を油不溶性溶媒（例えば、水）に分散する工程、
- b) 該塩基および該油不溶性溶媒を潤滑油に添加する工程、
- c) 該油不溶性溶媒および該塩基を、該潤滑油中で乳化する工程を包含し、ここで該塩基は、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化リチウムまたは水酸化アルミニウム；炭酸カリウムもしくは炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウムもしくは炭酸水素ナトリウム、炭酸カルシウムもしくは炭酸水素カルシウム、炭酸マグネシウムもしくは炭酸水素マグネシウム、または炭酸リチウムもしくは炭酸水素リチウム；C1-C5有機酸のカリウム塩、C1-C5有機酸のナトリウム塩、C1-C5有機酸のカルシウム塩、C1-C5有機酸のマグネシウム塩、またはC1-C5有機酸のリチウム塩；酸化マグネシウム；炭酸グアニジン；アンモニア；アミン、部分的に中和されたアミン、尿素；あるいは、燃焼の際にアンモニアを発生する他の有機窒素化合物、あるいは、これらの組み合わせを含み、ここで該塩基は、前記潤滑剤のTBNに対して少なくとも1mg KOH/g寄与し、そしてここで、該塩基は、アルミニウム塩基、アルカリ塩基またはアルカリ土類塩基を、乳化剤（オーバーベース化乳化剤）の存在下で、酸と反応させることによって、インサイチュで油相内で形成されるよりむしろ、予め形成された化合物として添加され、そしてここで該塩基は、ホウ酸塩ではない、プロセス。

【請求項18】

抗酸化剤、分散剤、および耐摩耗添加剤をさらに含む、請求項1～10のいずれか1項に記載の潤滑剤。

【請求項19】

内燃機関を潤滑にする方法であって、該方法は、以下：

少なくとも1mg KOH/gのTBNを有する潤滑油をエンジンの潤滑剤再循環システムに添加する工程、

燃料を燃焼室に添加する工程、および

該燃料を該燃料室中で燃焼する工程、

を包含し、改良として、水分散性塩基を、乳化相としての前記潤滑油に取り込むことを包含し、該水分散性塩基は、油不溶性溶媒中に溶解または分散されており、該油不溶性溶媒は、C1～C5一価アルコールもしくは多価アルコール、C2-C5エーテル、および/または水を含み、その結果、該潤滑油のTBNは、油のmg KOH/gとして表されたTBNスケールにおいて少なくとも1単位であり、該1単位は、該水溶解性塩基または水分散性塩基を取り込む前より高く、そしてここで、該塩基は、乳化剤（オーバーベース化乳化剤）の存在下で、油相中で、アルミニウム塩基、アルカリ塩基またはアルカリ土類塩基と酸との間で、インサイチュでの化学反応によって形成されるよりむしろ、予め形成された化合物として添加され、そしてここで該塩基は、ホウ酸塩ではない、方法。

【請求項20】

潤滑剤であって、該潤滑剤は、以下：

- a) 主要量の潤滑粘度の油、および

- b) 少なくとも40mg KOH/gの全塩基数（TBN）の潤滑剤を与えるのに十分な

10

20

30

40

50

塩基、

c ) 約 0 . 1 重量 % ~ 約 4 重量 % の 1 つ以上の無灰分散剤 ( P I B 含有または P I B 非含有 )

d ) 約 0 . 1 重量 % ~ 約 2 0 重量 % の 1 つ以上の清浄剤 ( 例えば、スルフィル化または非スルフィル化されたアルキルフェネート、アルキルスルホネート、サリチレート、サリキサレートなど、またはこれらの混合物 ) 、および

e ) 必要に応じて、1 つ以上の耐摩耗添加剤 ( 例えば、Z D T P または他の亜鉛含有化合物もしくはリン含有化合物、ホウ酸化分散剤、または他のホウ素含有化合物 ) または 1 つ以上の抗酸化剤 ( 例えば、アミン化合物、フェノール化合物、スルフィル化オレフィン ) を含有し、ここで全塩基数の少なくとも 2 0 % は、予め形成された化合物として添加された塩基によって寄与され、該塩基は、アルミニウム塩基、アルカリ塩基またはアルカリ土類塩基の油相内で、乳化剤 ( オーバーベース化乳化剤 ) の存在下で、酸とインサイチュで化学反応させることによって形成された塩基として特徴付けられる塩基以外のものであり、そしてここで該全塩基数の少なくとも 2 0 % の塩基は、ホウ酸化合物ではない塩基によって提供される、潤滑剤。

#### 【請求項 2 1】

請求項 2 0 に記載の潤滑剤であって、該潤滑剤は、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化リチウムまたは水酸化アルミニウム；炭酸カリウムもしくは炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウムもしくは炭酸水素ナトリウム、炭酸カルシウムもしくは炭酸水素カルシウム、炭酸マグネシウムもしくは炭酸水素マグネシウム、または炭酸リチウムもしくは炭酸水素リチウム；C 1 - C 5 有機酸のカリウム塩、C 1 - C 5 有機酸のナトリウム塩、C 1 - C 5 有機酸のカルシウム塩、C 1 - C 5 有機酸のマグネシウム塩、またはC 1 - C 5 有機酸のリチウム塩；酸化マグネシウム；アンモニア；アミン；部分的に中和されたアミン、炭酸グアニジン；尿素；あるいは点火の際にアンモニアを発生する他の有機窒素化合物、あるいはこれらの組み合わせ、の形態である、潤滑剤。

#### 【請求項 2 2】

船舶ディーゼルエンジンのピストンを潤滑化させるための請求項 2 0 または 2 1 の潤滑剤を使用する、方法。

#### 【請求項 2 3】

前記塩基は、少なくとも 1 0 重量 % 粒子状形態である、請求項 2 2 に記載の方法。

#### 【請求項 2 4】

前記全塩基数の少なくとも 6 0 % は、オーバーベース化された清浄剤以外の塩基によって提供される、請求項 2 0 に記載の潤滑剤。

#### 【請求項 2 5】

前記全塩基数の少なくとも 7 0 % は、オーバーベース化された清浄剤以外の塩基によって提供される、請求項 2 0 に記載の潤滑剤。

#### 【請求項 2 6】

2 工程船舶ディーゼルエンジンのための潤滑剤であって、該潤滑剤は、約 4 0 m g K O H / g を超える全塩基数 ( T B N ) を有し、該潤滑剤は、以下：

a ) 主要量の潤滑粘度の油、

b ) 塩基性源、ならびに

c ) 最終の潤滑剤に 3 0 m g K O H / g を超えないで寄与する添加剤パッケージ、を含有し、該塩基性源は、前記 T B N 、前記従来のオーバーベース化清浄剤以外の塩基性源および前記油中で一様に可溶性形態または分散性形態 ( 油可溶性、油分散性、水溶性、水分散性、油不溶性溶媒可溶性 ) で存在する塩基の源に対して、少なくとも 1 0 m g K O H / g 寄与する、潤滑剤。

#### 【請求項 2 7】

請求項 2 6 に記載の潤滑剤であって、ここで 1 c は、以下：

1 ) 全 0 . 1 重量 % ~ 1 0 重量 % の 1 つ以上の従来の清浄剤、

10

20

30

40

40

50

2) 全 0.1 重量 % ~ 5 重量 % の 1 つ以上の分散剤または乳化剤、  
 3) 必要に応じて、全 0.01 重量 % ~ 5 重量 % の 1 つ以上の耐摩耗添加剤、および  
 4) 必要に応じて、全 0.1 重量 % ~ 5 重量 % の 1 つ以上の抗酸化剤  
 を含み、該 1 つ以上の従来の清浄剤は、各々 200 mg KOH / g を超えない TBN を有し、ここで該重量 % は、該潤滑剤の重量に基づく、潤滑剤。

## 【請求項 28】

1b 中の金属は、カルシウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウム、またはリチウムである、請求項 26 に記載の潤滑剤。

## 【請求項 29】

1c 中の金属は、カルシウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウム、またはリチウムである、請求項 26 に記載の潤滑剤。 10

## 【請求項 30】

前記潤滑剤の TBN は、40 ~ 100 mg KOH / g の範囲内である、請求項 26 に記載の潤滑剤。

## 【請求項 31】

前記潤滑剤の全 TBN の 50 % 以下は、従来のオーバーベース化清浄剤に由来する、請求項 27 に記載の潤滑剤。

## 【請求項 32】

従来のオーバーベース化清浄剤は、前記潤滑剤に 20 mg KOH / g を超えずには寄与する、請求項 27 に記載の潤滑剤。 20

## 【請求項 33】

耐摩耗添加剤を全く有さない、請求項 27 に記載の潤滑剤。

## 【請求項 34】

補充の抗酸化剤を全く有さない、請求項 27 に記載の潤滑剤。

## 【請求項 35】

従来の清浄剤をさらに含有する、請求項 26 に記載の潤滑剤。

## 【請求項 36】

従来の分散剤および乳化剤をさらに含有する、請求項 27 に記載の潤滑剤。

## 【請求項 37】

前記塩基性源は、水酸化物、炭酸塩、またはカルシウム酸化物もしくはマグネシウム酸化物のような油分散性塩基を含む、請求項 26 に記載の潤滑剤。 30

## 【請求項 38】

内燃機関のための潤滑剤であって、該潤滑剤は、以下：

- d) 主要量の潤滑粘度の油、
- e) 油中水形乳濁液を形成し得る少なくとも 1 つの乳化剤、
- f) 水または脱イオン水、新鮮な水道水、再生水、灰色の船舶水、もしくは海水を含む他の油不溶性溶媒、および
- d) 水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化リチウムまたは水酸化アルミニウム；炭酸カリウムもしくは炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウムもしくは炭酸水素ナトリウム、炭酸カルシウムもしくは炭酸水素カルシウム、炭酸マグネシウムもしくは炭酸水素マグネシウム、または炭酸リチウムもしくは炭酸水素リチウム；C1 - C5 有機酸のカリウム塩、C1 - C5 有機酸のナトリウム塩、C1 - C5 有機酸のカルシウム塩、C1 - C5 有機酸のマグネシウム塩、または C1 - C5 有機酸のリチウム塩；酸化マグネシウム；アンモニア；尿素；あるいは点火の際にアンモニアを発生する他の有機窒素化合物、あるいはこれらの組み合わせの形態である塩基、  
 を含有し、ここで該塩基は、該水または油不溶性溶媒中に溶解または分散され、ブレンドされた塩基を形成し、該ブレンドされた塩基は、少なくとも 1 つの該乳化剤を使用して、該潤滑剤中に乳化され、少なくとも 10 の TBN 数を有する潤滑剤を形成する、潤滑剤。 40

## 【請求項 39】

前記潤滑剤は、水または油不溶性溶媒を少なくし、そして塩基は、約 SAE 10 ~ SAE 50

70の粘度を有する、請求項38に記載の潤滑剤。

**【請求項40】**

前記水または油不溶性溶媒は、前記潤滑剤の約5重量%～約50重量%である、請求項38に記載の潤滑剤。

**【請求項41】**

$m\ g\ KOH / g$  の単位で報告された少なくとも40のTBNを有する、請求項38に記載の潤滑剤。

**【請求項42】**

少なくとも50%の前記TBN値は、前記水または油不溶性溶媒中に溶解または分散された、前記塩基に寄与される、請求項41に記載の潤滑剤。

**【請求項43】**

$m\ g\ KOH / g$  の単位で報告された少なくとも60のTBNを有する、請求項38に記載の潤滑剤。

**【請求項44】**

少なくとも50%の前記TBN値は、前記水または油不溶性溶媒中に溶解または分散された、前記塩基に寄与される、請求項43に記載の潤滑剤。

**【請求項45】**

少なくとも1つの従来の潤滑油分散剤ならびに少なくとも1つの従来の潤滑油清浄剤および/または抗酸化剤をさらに含有する、請求項38に記載の潤滑剤。

**【請求項46】**

内燃機関のための潤滑剤であって、該潤滑剤は、以下：

d) 約50重量%～約94重量%の1つ以上の潤滑粘度の油

e) 約5重量%～約50重量%の水または油不溶性溶媒であって、該水は、脱イオン水、新鮮な水道水、再生水、灰色の船舶水、または海水である。

f) 油中水形乳濁液を形成し得る、約0.5重量%～約15重量%の乳化剤、および

d) 約0.5重量%～約30重量%の、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化リチウムまたは水酸化アルミニウム；炭酸カリウムもしくは炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウムもしくは炭酸水素ナトリウム、炭酸カルシウムもしくは炭酸水素カルシウム、炭酸マグネシウムもしくは炭酸水素マグネシウム、または炭酸リチウムもしくは炭酸水素リチウム；C1-C5有機酸のカリウム塩、C1-C5有機酸のナトリウム塩、C1-C5有機酸のカルシウム塩、C1-C5有機酸のマグネシウム塩、またはC1-C5有機酸のリチウム塩；酸化マグネシウム；アンモニア；尿素；あるいは点火の際にアンモニアを発生する他の有機窒素化合物、あるいはこれらの組み合せの形態である塩基、

を含有し、ここで該塩基は、該水または油不溶性溶媒中に溶解または分散され、ブレンドされた塩基を形成し、該ブレンドされた塩基は、少なくとも1つの該乳化剤を使用して、該潤滑剤中に分散され、少なくとも20のTBN数を有する潤滑剤を形成する、潤滑剤。

**【請求項47】**

内燃機関の燃焼室の表面の少なくともいくらかを潤滑化する方法であって、該方法は、以下：

該燃焼室に、少なくとも10のTBNを有する潤滑油を添加する工程、

該燃焼室に燃料を添加する工程、および

該燃焼室で該燃料を燃焼する工程、

改良、

を包含し、該改良は、水または油不溶性溶媒と、水または油不溶性溶媒中に溶解または分散された可溶性塩基または分散性塩基とを乳化相としての前記潤滑油中に混合する工程を包含し、その結果、前記潤滑油のTBNは、油の $m\ g\ KOH / g$ として示されたTBNスケールにおいて少なくとも10単位であり、該10単位は、該水溶性塩基または水分散性塩基を入れる前より高い。方法。

**【請求項48】**

10

20

30

40

50

請求項 4 7 に記載の方法であって、前記塩基は、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化リチウムまたは水酸化アルミニウム；炭酸カリウムもしくは炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウムもしくは炭酸水素ナトリウム、炭酸カルシウムもしくは炭酸水素カルシウム、炭酸マグネシウムもしくは炭酸水素マグネシウム、または炭酸リチウムもしくは炭酸水素リチウム；C 1 - C 5 有機酸のカリウム塩、C 1 - C 5 有機酸のナトリウム塩、C 1 - C 5 有機酸のカルシウム塩、C 1 - C 5 有機酸のマグネシウム塩、またはC 1 - C 5 有機酸のリチウム塩；酸化マグネシウム；アンモニア；尿素；あるいはこれらの組み合わせから選択される、方法。

#### 【請求項 4 9】

前記潤滑油のTBNは、前記可溶性塩基または分散性塩基に加えて、前記水または油不溶性溶媒を入れることによって、少なくとも約30単位増加する、請求項47に記載の方法。  
10

#### 【請求項 5 0】

前記水溶性塩基または分散性塩基は、MgO、Mg(OH)<sub>2</sub>、NaOH、Ca(OH)<sub>2</sub>、KOH、もしくはCaCO<sub>3</sub>、またはこれらのブレンドを含む、請求項47に記載の方法。  
20

#### 【請求項 5 1】

前記燃焼室に添加された前記潤滑油は、約5重量%～約30重量%の水および約5重量%～約30重量%の前記塩基を含有する、請求項47に記載の方法。

#### 【請求項 5 2】

前記内燃機関は、船舶ディーゼルエンジンであり、そして前記燃料は、4.5重量%までの硫黄含量を有し、該燃料は、前記燃焼室中で酸性の反応生成物を生成する、請求項47に記載の方法。  
20

#### 【請求項 5 3】

全塩基数が少なくとも10である潤滑剤を形成するプロセスであって、該プロセスは、以下：

- a ) 塩基を、水または油不溶性溶媒に溶解または分散し、ブレンドを形成する工程、
- b ) 該ブレンドを潤滑油に添加する工程、
- c ) 該ブレンドを、該潤滑油中で乳化する工程を包含し、ここで該塩基は、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化リチウムまたは水酸化アルミニウム；炭酸カリウムもしくは炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウムもしくは炭酸水素ナトリウム、炭酸カルシウムもしくは炭酸水素カルシウム、炭酸マグネシウムもしくは炭酸水素マグネシウム、または炭酸リチウムもしくは炭酸水素リチウム；C 1 - C 5 有機酸のカリウム塩、C 1 - C 5 有機酸のナトリウム塩、C 1 - C 5 有機酸のカルシウム塩、C 1 - C 5 有機酸のマグネシウム塩、またはC 1 - C 5 有機酸のリチウム塩；酸化マグネシウム；アンモニア；尿素；あるいは、点火の際にアンモニアを発生する他の有機窒素化合物、あるいは、これらの組み合わせを含み、ここで該塩基は、該潤滑剤のTBNに対して少なくとも10mg KOH/g 寄与する、プロセス。  
30

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【技術分野】

##### 【0001】

##### (発明の分野)

過剰な塩基度の潤滑剤（塩基の総数（TBN）で特徴付けられる）は、原子（例えば、硫黄、窒素および炭素）が、さらなる摩擦を生じる酸性燃焼産物を生成する内燃機関において潤滑剤として使用される。これまで、塩基が油相中、硫酸の存在下でCO<sub>2</sub>のようなガスと反応するオーバーベース化成分は、塩基度を助長した。水溶性塩基または水懸濁性塩基は、オーバーベース化金属の代替物として提案される。これらの塩基は、乳濁した水相中に取り込まれ得る。これらの油は、他の潤滑剤適用において使用され得る。

##### 【背景技術】

##### 【0002】

10

20

30

40

50

(発明の背景)

種々の潤滑油は、種々の総塩基数を有し得る。潤滑剤において、0より多い総塩基数を有する1つの理由は、酸性産物が、塩基よりも腐食を起こしやすく、そしてデバイスの金属部分を擦り減らす(腐食に関与する傾向はない)ことである。従って、潤滑剤は、潤滑剤の意図される寿命にわたって十分に過剰な塩基とともに配合され、それらは、中性またはわずかに塩基性を維持する。

【0003】

高い総塩基数を有する潤滑剤の1つの具体的な使用は、船舶ディーゼル適用であり、これは、約4.5重量%までの硫黄の含有量を有する残留燃料を経済的に燃焼させる。経済的な残留燃料中の、多量の硫黄含有種に起因して、これらの燃焼産物は、多量の酸性SO<sub>x</sub>を含み、これは、シリンダー壁およびピストンのリングにさらなる摩擦を引き起こす。SO<sub>x</sub>によって生じる、この潤滑剤/腐食問題の解決は、潤滑油に過剰な塩基を含ませることであり、その結果、SO<sub>x</sub>は、酸の金属塩に転換し、腐食または摩擦を生じる傾向を少なくする。多くの船舶ディーゼル適用において、シリンダー油は、連続した潤滑を提供するために、そして中和化のために失った塩基を元に戻すために、連続した塩基で、ピストンのリング付近に注入される。これらの適用において、このシリンダー潤滑剤は、水だめに戻るよりも連続的に消費される。船舶ディーゼル潤滑剤はまた、良好な潤滑度、分散度、酸化的安定性および抗摩擦特性を必要とする。

【0004】

伝統的な船舶ディーゼル潤滑剤配合物は、酸の中和化のためにオーバーベース化された金属(清浄剤)を使用した。油溶性の酸、塩基、および酸性ガスから塩基性複合体を調製することは、米国特許第2,616,904号；同第2,616,905号；同第2,695,910号；および同第2,739,125号に記載される。これらの特許は、代表的に、潤滑剤に適しており、かつ凝集に対して安定な形状における多量の塩基を含む能力が種々の反応手順および促進剤、ならびに油中の塩基とCO<sub>2</sub>との間の化学反応で形成される錯体(水を含む場合と水を含まない場合がある)の結果であると考える。これらは、しばしば、有用な錯体を調製する指標としての高塩基金属含有量または比率を見積もる。

【0005】

GB789,920は、潤滑油中の無機金属化合物の安定な分散体およびそれを製造する方法を記述している。このような組成物は、高い洗浄力および高い予備塩基度を有し、潤滑油中の添加剤(おそらく、腐食防止剤)として、有用性がある。この油溶性清浄剤は、典型的には、スルホネートであり、それらの組成物は、6個未満の炭素原子を有する脂肪族アルコール(これは、除去される)を含有する。このアルコールおよび潤滑油に対する相互溶媒(例えば、ベンゼン)は、均一な塊を形成するのに使用され、これは、後に、ベンゼンおよびアルコールを除去したとき、層分離すると思われる。

【0006】

油圧適用で使用する油中水性乳濁液は、例えば、米国特許第3,269,946号；第3,281,356号；第3,311,561号；および第3,378,494号で記述されており、この場合、その流体の高い含水量により、耐火性が得られ、その使用温度は、この油中水性乳濁液の水が容易に蒸発しない程度に十分に低かった。油中水性乳濁液は、一般に、米国特許第3,509,052号、1欄、41～55行目で述べられているように、エンジン油では望ましくなく、この場合、空気中から水分が凝縮してエンジン油に乳化したとき、小型車のエンジンのロッカーアームカバーおよびオイルフィルキャップでは、マヨネーズ様のスラッジが観察された。

【0007】

油中水性乳濁液はまた、米国特許第4,002,435号のような一部の特許出願では、液体燃料として使用されている。この特許では、透明な燃料(これは、相分離に対して安定である)を提供するために、炭化水素、水、水溶性アルコールおよび新規組合せの清浄剤を含有する油中水性乳濁液が記述されている。

【発明の開示】

10

20

30

30

40

50

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

## (発明の要旨)

総塩基数0.25以上または1mgのKOH/gを有する潤滑剤が記載されている。この潤滑剤は、連続した油相、不連続の水相（または油不溶性溶媒の豊富な相）、および水（または油不溶性溶媒）に溶解性または分散性のいずれかの塩基を有する。好ましい実施形態は、油中水性潤滑剤であり、これは、固体塩基性分（例えば、Ca(OH)<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>、MgO/NaOHである）の少なくとも一部分を使用し、油不溶性溶媒（例えば、水）に懸濁される。これらの塩基（強有機酸と錯体を形成しない）は、オーバーベース化された金属とはわずかに異なって機能し得、そして厳密にオーバーベース化された金属を用いる潤滑剤にわたって、船舶ディーゼル機関を操作することに有効性を提供する。必要に応じて、水または油不溶性溶媒は、最終産物から部分的または完全に除去され得る。  
 必要に応じて、固体塩基は、油不溶性溶媒を使用せずに分散または懸濁され得る。必要に応じて、この固体塩基は、油不溶性溶媒を使用せずに分散または懸濁され得る。分散（連続していない）相における塩基は、潤滑組成物において少なくとも一部分の塩基または完全な塩基を含む。好ましい塩基としては、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、水酸化カリウム、炭酸グアニジンおよび水酸化ナトリウムが挙げられるが、これらに限定されない。本明細書中に記載されるこれらの塩基は、溶媒中への単独の溶解によって添加され得、そして油相（インサイチュ）において、少なくとも2つの成分と化学反応させる、従来技術の方法によっては作製されない。船舶ディーゼル適用において、総塩基数は、望ましくは10、20、30または40あるいは40mg KOH/gである。

10

20

30

40

## 【0009】

この潤滑剤はまた、その潤滑剤の性能を助ける種々の通常の潤滑添加剤（例えば、分散剤、清浄剤（中性清浄剤およびオーバーベース化清浄剤を含めて）、極圧剤、酸化防止剤、粘度指数調整剤など）を含有できる。その潤滑油は、API I群～V群の広範囲の油（鉱油、または等級の組合せまたは合成油または合成油との組合せを含めて）から選択できる。潤滑剤の好ましい使用は、船舶ディーゼル機関におけるシリンダー潤滑剤としてのものであり、これは、高硫黄含有燃料を燃焼させ得る。他の潤滑剤適用が可能である。潤滑剤の高総塩基数は、船舶ディーゼル機関の金属部分での硫酸の腐食効果を最小にし得る。潤滑剤は、他の種々の適用（例えば、低硫黄燃料を用いた内燃機関）において使用され得る。ここで、いくらかの塩基度を有する油は、酸性反応産物の効果を避けるために、または潤滑剤の有用な寿命を伸長させるために有益である。

## 【0010】

## (発明の詳細な説明)

潤滑油中に分散した塩基に起因する、増大した塩基度を有する潤滑油が、本明細書中に記載される。この塩基は、典型的には、水または他の油不溶性溶媒に溶解または分散した塩基として、加えられる。この水または他の油不溶性溶媒は、次いで、連続相として、その潤滑油を使用する油中水性または溶媒の乳濁液として、分散される。この水または油不溶性溶媒は、残留できるか、または部分的または完全に除去できる。その分散相をコロイド的に安定化するために、乳化剤が使用される。これらの得られた油は、内燃機関の燃焼室での使用を含めて、広範囲の温度にわたって、使用できる。油内の水または他の油不溶性溶媒に溶解性または分散性の塩基の使用は、過去には、これらの化合物が炭化水素油での溶解性が限られているために、限られていた。オイルに乳化した水または他の油不溶性溶媒の使用は、油中水性乳濁液を不燃性油圧作動液および関連した低温適用に使用すること以外は、奨励されていなかった。低級アルコールおよびエーテルのような他の油不溶性溶媒は、揮発性の理由から、潤滑剤では回避されている。

## 【0011】

その潤滑油の主要成分は、大ていの状況では、基油、炭化水素であるものの、厳密には炭化水素として規定されない一部の合成油（例えば、エステルおよびポリオールエステル

50

) は、使用できる。主要との用語は、炭化水素ベース油の量が、しばしば、この潤滑流体の 50 重量% または 50 容量% より多いので使用されるが、それは、連続相である必要があるにすぎず、その適用に依存して、その最終潤滑流体の 20 または 30 重量% 程度に少なくできる。船舶ディーゼル適用において、炭化水素油は、代表的に、組成物の 50 重量% より多く、しばしば、組成物の 75 重量% よりも多い。

#### 【 0012 】

乳化剤は、この炭化水素油中で、この油不溶性溶媒（例えば、水）を乳化するのを助ける。この乳化剤は、油不溶性溶媒（例えば、水）を油中に分散するのに有用な任意の公知の乳化剤であり得る。好ましくは、これらの乳化剤は、1種の高 HLB（親水性 / 親油性バランス）乳化剤および / または低 HLB 乳化剤を含有する。この低 HLB 乳化剤は、約 2 : 1 : 2 の当量比で、ポリイソブテニル無水コハク酸とエチレングリコールおよびジメチルエタノールとを反応させることにより製造されるエステル / 塩であり得る。この乳化剤は、高分子量ポリイソブチレン鎖（約 1500 MW）を有し得る。この高 HLB 乳化剤は、約 1 : 1（低分子量）の当量比でヘキサデシル無水コハク酸とジメチルエタノールアミンとを反応させることにより製造されるエステル / 塩またはサリキサレン乳化剤であり得る。この乳化剤は、この炭化水素油相で水および水溶性または水分散性塩基を効果的に乳化する任意の量で、存在できる。乳化剤の好ましい量は、調合した潤滑剤の重量に基づいて、約 0.5 ~ 約 1.5 重量% である。

#### 【 0013 】

##### ( 油不溶性溶媒 )

水または別の油不溶性溶媒またはそれらのブレンドは、この系に必要な成分である。水溶性有機物質または塩は、水 / 溶媒の凝固点を下げるため、および / またはこの塩基を溶解または分散する際に、その水 / 溶媒をさらに効果的にするために、加えることができる。実施例の一部では、非常に純粋な水が使用され、これは、他の添加剤または機能を妨害し得る汚染物をなくすので、好ましいものの、何ら著しい不都合を生じることなく、船舶ディーゼル適用で、種々の純度の水が使用できると予想される。従って、水には、脱イオン水、水道水、再生水、灰色の船舶水 (gray ship water)、海水などが挙げられる。水は、連続相ではなく分散相を残す限り、調合した潤滑剤の 50 重量% までであり得る。船舶ディーゼル適用のために好ましい量は、配合された添加剤の、約 5 ~ 約 50 重量% であり、さらに望ましくは、約 5 ~ 約 30 重量% である。一般的な内燃機関用潤滑剤のために好ましい水および / または油不溶性溶媒の量は、配合された潤滑剤の約 1 ~ 約 2 または約 3 ~ 約 10、約 20 または約 30 重量% である。

#### 【 0014 】

油不溶性溶媒には、C1 ~ C5 一価および多価アルコール、C2 ~ C5 エーテルおよびポリエーテルならびに種々の他の溶媒が挙げられ、これらは、25 度、1 g / 100 ml の油の範囲まで、SAE 30 パラフィン油に溶解しない。この水 / 溶媒 / ブレンドには、その溶媒または塩基最終分散体に必要な 1 種またはそれ以上の特性を高めるために、アンモニアおよび他のアミンが加えられ得る。

#### 【 0015 】

##### ( 塩基 )

水溶性塩基または水懸濁性塩基は、配合された潤滑剤にとって必須の成分である。塩基は、純粋な成分である必要はないが、いくつかの異なる塩基または部分的に中性の塩基の混合物であり得る。塩基の一部分は水溶性であり、そして他の部分は水懸濁性であり得る。塩基は、分散後、最小の粒子状物質 (10 μm と 1 mm との間の寸法を有する) を有し、これらは、少量で存在し得、そして（粒子状物質を乳濁化する前、またはその後の、いずれかで）沈殿のように問題になる場合、またはラインまたはオリフィスの目詰まりに関連する場合、ろ過され得る。使用され得る代表的な塩基としては、以下が挙げられるが、これら限定されない：水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化リチウムもしくは水酸化アルミニウム；カリウム、ナトリウム、カルシウム、マグネシウムもしくは炭酸リチウムもしくは重炭酸塩；C1 ~ C5 有機酸のカリ

10

20

30

40

50

ウム塩、ナトリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、もしくはリチウム塩；酸化マグネシウム；アンモニア；炭酸ゲアニジン；尿素；あるいはこれらの組み合わせ。炭酸ゲアニジンおよび尿素が所望される。なぜなら、これらは、無灰添加剤と見なされ、そして上昇した温度に暴露された際、分解して、アンモニアまたはアンモニア型の塩基を生じることが期待されるからである。塩基は、潤滑油の塩基度に寄与する化合物を含む、任意の水性窒素であり得る。これらの窒素含有化合物は、本願の乳化剤部分における乳化剤の成分として規定されるようなアミン（これらのアミンの塩類も同様）を含む。例えば、これらのアミンは、無機酸（例えば、硫酸）または低分子量の有機酸（例えば、酢酸もしくはマレイン酸）と反応するか、または部分的に反応する。本願について、ホルムアルデヒドまたはポリアルコール（例えば、トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタンと結合した同様のアミンもまた、使用可能である。窒素含有化合物はまた、ポリエーテルアミン（例えば、1つ以上の末端アミン基を有する、低分子量もしくは高分子量のポリ（酸化アルケン））であり得る。好ましい塩基としては、NaOH、Ca(OH)<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>、KOHまたはこれらのブレンドが挙げられる。NaOHまたはKOHを使用する際、MgOおよびMg(OH)<sub>2</sub>は、多量のバナジウムの問題が燃料中に存在する場合、機関潤滑剤適用において、いくつかの塩基または全ての塩基が所望され得る。これらは、バナジウムに関連するバナジウム酸塩を最少にする。KOHをこの実施例において使用したが、他の塩基もまさに好ましい。

10

20

## 【0016】

塩基は、船舶ディーゼル適用にとって好ましい任意の量の範囲は、たいてい、配合された潤滑剤の重量に基づいて約0.5～約30重量%、そしてより好ましくは、約5～約30重量%において存在し得る。一般的な内燃機関に対する潤滑剤の塩基の好ましい量は、約0.1、約0.2、約0.3～約1.0もしくは約30重量%である。

30

40

## 【0017】

船舶ディーゼルのために配合される潤滑剤は、好ましくは10、20、30、40または60単位の過剰な総塩基数を有し、ここで、単位は、配合された潤滑剤の、KOH/グラムの1ミリグラムと等価である。より望ましくは、潤滑剤は、20～100もしくは150、そして好ましくは40～100もしくは150の総塩基数を有する。一般的な内燃機関のための潤滑剤の好ましいTBNは、約1、約2または約3～約10または約20である。機関以外の潤滑剤（例えば、ファームトラクタ潤滑剤、自動トランスマッショングル体、ギアオイルおよびハイドローリック流体）のためのTBN値は、0.25mg KOH/gまで下げられ得、そして好ましくは、0.25～1.0または2.0mg KOH/gの潤滑剤である。望ましい潤滑剤は、少なくとも50%の総塩基数（水性もしくは水懸濁性または他の油不溶性溶媒によって影響を受ける）を有する。船舶適用において望ましい、少なくとも10、20または30単位のTBNは、潤滑剤へ油不溶性溶媒（例えば、水）とともに添加される塩基の結果であると考えられる。総塩基数の剩余は、種々のオーバーベース化油溶性成分（例えば、組成物にさらに含まれる、オーバーベース化清浄剤）によって提供される。

50

50

## 【0018】

本願において添加した塩基は、しばしば溶解された塩基として、油不溶性溶媒中（例えば、水）に分散され、次いで油中に乳濁化される。分散された相は、油不溶性溶媒を除去した場合、分散されたナノ粒子またはミクロンサイズの粒子として存在し得る。塩基または少なくとも塩基の主要部分は、分子スケールで油中に可溶化されない。さらに、本発明による油不溶性機能添加剤は、米国特許第2,626,904号；第3,626,905号；第3,695,910号または第2,739,125号のような特許（この場合、そのオイルには、油溶性酸または清浄剤と共に、第一相が加えられ、次いで、該塩基は、他の化学物質（代表的には、CO<sub>2</sub>またはSO<sub>2</sub>のような気体）と化学的に反応して、その油相にて、インサイチュで、他の第二の異なる塩基を形成し、該第二塩基は、調製方法および油溶性酸または清浄剤の存在が原因で、その油相中で、異なる溶解度および分散度を有する）で記述されているオーバーベース化金属化合物の一部ではない。本発明の塩基成

分は、オーバーベース化金属化合物に類似しており、ここで、望ましくは、清浄剤上のアニオン基の全等量に対する塩基の等量の比は、2.5以上であり、より望ましくは、5以上であり、そして好ましくは10以上である。清浄剤のアニオン基は、周知であり、そしてCOO<sup>-</sup>およびSO<sub>3</sub><sup>-</sup>が挙げられる。これらの高い比率は、塩基が、清浄剤の基に対イオンとして保有されるだけではないことの指標である。

インサイチュでの化学反応で形成されたオーバーベース化成分は、この潤滑剤中にて、他の機能添加剤として存在し得、塩基が空気中の痕跡CO<sub>2</sub>に晒らされることが原因で、痕跡量で形成され得る。

#### 【0019】

上記で示したように、油不溶性溶媒（例えば、水）を添加された塩基は、一般に、低い油溶性を有し、従って、分散相で（すなわち、油不溶性溶媒中に分散して）存在するか、または油不溶性溶媒が部分的もしくは完全に除去された場合には、塩基は、乳化剤によってコロイド状分散として安定化された、分散相中の主要成分もしくは唯一の成分になり得る。いずれかの寸法で100ミクロンを上回る分散相は、コロイド状分散においてあまり好ましくない。なぜなら、このような分散相は、より小さい大きさの相よりも安定化が困難であり、そして濁りに寄与し得るからである。20ミクロンを上回る大きさの分散相は、従来のエンジンオイルフィルタに捕捉される傾向がある。5ナノメートルを下回る大きさの分散相は、代表的に、50ナノメートルまたは500ナノメートルの分散相よりも、有意に多い量の乳化剤を必要とする。従って、塩基および任意の油不溶性溶媒（例えば、水）の分散相は、望ましくは、5ナノメートル～100ミクロン、より望ましくは5ナノメートル～20ミクロン、そして好ましくは約10ナノメートル～約10ミクロンの光散乱の、数平均粒子サイズおよび／または強度平均粒子サイズを有する。

#### 【0020】

さらに、この適用における塩基は、潤滑剤中のホウ酸塩化合物の使用についての米国特許第3,853,772号および関連特許文献に記載されるような、アルカリでもアルカリ金属ホウ酸塩でも、水和したアルカリでもアルカリ金属ホウ酸塩でもない。

#### 【0021】

##### （定義）

用語、低級とは、アルキル、アルケニルおよびアルコキシのような用語と組み合わせて使用される場合、合計で7個までの炭素原子を含むこのようないきを記載することが意図される。

#### 【0022】

用語、水溶性とは、25の水100ミリリットル当たり少なくとも1グラムの程度まで、水中で可溶性の物質をいう。

#### 【0023】

用語、潤滑剤可溶性または炭化水素潤滑剤可溶性とは、25の潤滑剤100ミリリットル当たり少なくとも1グラムの程度まで、SAE30パラフィン系塩基性油潤滑剤中で可溶性の物質をいう。

#### 【0024】

SAE30パラフィン油中での可溶性が、25の油100mL当たり1gよりも低い物質は、油不溶性と分類される。

#### 【0025】

ヒドロカルビル基またはヒドロカルビル置換基とは、炭化水素の性質を有するかまたは優勢に炭化水素の性質を有する分子の残部に直接結合した1個以上の炭素原子を有する基をいい、これには、以下が挙げられる：1)純粋な炭化水素基（例えば、アルキル、アルケニル、アルキレンおよび環状物質）、2)なお優勢に炭化水素の性質を有する、置換された炭化水素基（例えば、ハロ、ヒドロキシル、アルコキシ、メルカプト、アルキルメルカプト、ニトロ、ニトロソおよびスルホキシ）、ならびに3)炭素原子10個当たり、1個以下または2個以下のハロゲン原子、酸素原子、硫黄原子もしくは窒素原子またはこれらの組み合わせを有する、2)に記載されるようなヘテロ置換された炭化水素基。

10

20

30

40

50

## 【0026】

(乳化剤)

1実施形態において、本発明に従って使用される乳化剤は、以下を含む乳化剤組成物である：(i)ヒドロカルビル置換カルボン酸アシル化剤をアンモニアまたはアミンと反応させることによって作製される炭化水素潤滑剤可溶性生成物であって、このアシル化剤のヒドロカルビル置換基は、約50個～約500個の炭素原子を有する；(ii)イオン性化合物または非イオン性化合物であって、これは、約1～約30の親水性・親油性バランス(HLB)を有する；(i)と(ii)の混合物；または(i)および(ii)と異なる水溶性塩(iii)と組み合わせた(i)および(ii)の混合物。(i)、(ii)の混合物が好ましい。これらの乳化剤は、米国特許第6,383,237号(以下、米国特許'237号)(本明細書中で参考として援用されている)にて、油溶性ではなく燃料可溶性として記述されている。この乳化剤組成物は、本発明の潤滑油組成物中にて、約0.05～約20重量%の濃度、1実施形態では、約0.05～約10重量%の濃度、1実施形態では、約0.1～約5重量%の濃度、1実施形態では、約0.1～約3重量%の濃度、1実施形態では、約0.1～約2.5重量%の濃度で、存在している。乳化剤は、(オーバーベース化界面活性剤は、乳化安定性に効果があり得るもの)オーバーベース化界面活性剤および類似の物質と乳化剤とを区別するように定義されている。また、分散剤(これらは、潤滑剤中で一般的に使用される)は、低いHLBの界面活性剤とある程度類似していることが注目される。

10

20

30

40

## 【0027】

炭化水素潤滑剤可溶性生成物(i)用のヒドロカルビル置換カルボン酸アシル化剤は、カルボン酸またはこのような酸の反応性等価物であり得る。この反応性等価物は、酸ハロゲン化物、無水物またはエステル(部分エステルを含めて)などであり得る。このカルボン酸アシル化剤用のヒドロカルビル置換基は、約50個～約300個または500個の炭素原子、1実施形態では、約60個～約200個の炭素原子を含有し得る。1実施形態では、このアシル化剤のヒドロカルビル置換基は、約500または750～約3000、1実施形態では、約900～約2000または2300の数平均分子量を有する。

## 【0028】

1実施形態では、炭化水素潤滑剤可溶性生成物(i)用のヒドロカルビル置換カルボン酸アシル化剤は、1種以上の-オレフィン性不飽和カルボン酸試薬(これは、そのカルボキシル基を除いて、2個～約20個の炭素原子を含有する)と、1種以上のオレフィンポリマー(これは、以下でさらに詳細に記載する)とを反応させることにより、製造され得る。これらの-オレフィン性不飽和カルボン酸試薬は、一塩基性または多塩基性のいずれかの性質であり得る。それらは、米国特許第'237号の13欄に記載されている。

## 【0029】

これらのオレフィンポリマーが由来し得るオレフィンモノマーは、重合可能オレフィンモノマーであり、これらは、1個以上のエチレン性不飽和基を有することにより特徴付けられ、それら(モノマーおよびポリマー)は、米国特許第'237号の14欄に記載されている。

## 【0030】

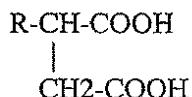
1実施形態では、このオレフィンポリマーは、ポリイソブテン基(またはポリイソブチレン基)であり、これは、約750～約3000、1実施形態では、約900～約2000の数平均分子量を有する。

## 【0031】

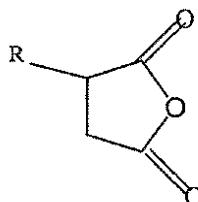
1実施形態では、炭化水素潤滑剤可溶性生成物(i)用のアシル化剤は、次式に対応して表わされるヒドロカルビル置換コハク酸またはその無水物である：

## 【0032】

## 【化1】



または



10

ここで、Rは、約50個～約500個の炭素原子、1実施形態では、約50個～約300個の炭素原子、1実施形態では、約60個～約200個の炭素原子を有するヒドロカルビル基である。マレイン酸またはその無水物またはその誘導体をハロ炭化水素でアルキル化することにより、あるいはマレイン酸またはその無水物を末端二重結合を有するオレフィンポリマーと反応させることにより、これらのヒドロカルビル置換コハク酸またはその無水物を生成することは、当業者に周知であり、本明細書中で詳細に述べる必要はない。

## 【0033】

1実施形態において、生成物である炭化水素潤滑剤可溶性生成物(i)用のヒドロカルビル置換カルボン酸アシル化剤は、ヒドロカルビル置換コハク酸アシル化剤であり、これは、ヒドロカルビル置換基およびコハク酸基からなる。これらのヒドロカルビル置換基は、上述のオレフィンポリマーから誘導される。このヒドロカルビル置換カルボン酸アシル化剤は、このヒドロカルビル置換基の各当量に対して、その構造内に、平均して少なくとも1.3個のコハク酸基、1実施形態では、約1.5個～約2.5個のコハク酸基、1実施形態では、約1.7個～約2.1個のコハク酸基が存在することにより、特徴付けられる。1実施形態では、このヒドロカルビル置換カルボン酸アシル化剤は、このヒドロカルビル置換基の各当量に対して、その構造内に、約1.0個～約1.3個のコハク酸基、1実施形態では、約1.0個～約1.2個のコハク酸基、1実施形態では、約1.0個～約1.1個のコハク酸基が存在することにより、特徴付けられる。

20

## 【0034】

1実施形態では、このヒドロカルビル置換カルボン酸アシル化剤は、ポリイソブテン置換無水コハク酸であり、このポリイソブテン置換基は、約1500～約3000、1実施形態では、約1800～約2300の数平均分子量を有し、この第一のポリイソブテン置換無水コハク酸は、そのポリイソブテン置換基1当量あたり、約1.3個～約2.5個、1実施形態では、約1.7個～約2.1個のコハク酸基により、特徴付けられる。

30

## 【0035】

1実施形態では、このヒドロカルビル置換カルボン酸アシル化剤は、ポリイソブテン置換無水コハク酸であり、このポリイソブテン置換基は、約700～約1300、1実施形態では、約800～約1000の数平均分子量を有し、このポリイソブテン置換無水コハク酸は、そのポリイソブテン置換基1当量あたり、約1.0個～約1.3個、1実施形態では、約1.0個～約1.2個のコハク酸基により、特徴付けられる。これらは、さらに、米国特許第'237号の15欄および16欄に記載されている。

40

## 【0036】

炭化水素潤滑剤可溶性生成物(i)は、アンモニアおよび/またはアミンを使用して、形成され得る。このアシル化剤と反応して生成物(i)を形成するのに有用なアミンには、モノアミン、ポリアミン、およびそれらの混合物が挙げられる。

## 【0037】

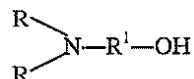
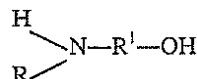
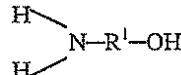
モノアミンは、アミン官能性を1個だけ有するのに対して、ポリアミンは、2個以上のアミン官能性を有する。これらのアミンは、第一級アミン、第二級アミンまたは第三級ア

50

ミンであり得る。第一級アミンは、少なくとも1個の-NH<sub>2</sub>基が存在することにより特徴付けられる；第二級アミンは、少なくとも1個のH-N<基が存在することにより特徴付けられる。第三級アミンは、そのNH<sub>2</sub>基またはH-N<基中の水素原子をヒドロカルビル基で置換したこと以外は、第一級アミンおよび第二級アミンと類似している。第一級モノアミンおよび第二級モノアミンの例は、米国特許第'237号の16欄で記述されている。これらのアミンは、ヒドロキシアミンであり得る。このヒドロキシアミンは、第一級アミン、第二級アミンまたは第三級アミンであり得る。代表的には、これらのヒドロキシアミン(hydroxyamine)は、第一級アルカノールアミン、第二級アルカノールアミンまたは第三級アルカノールアミンである。このアルカノールアミンは、次式：

【0038】

【化2】



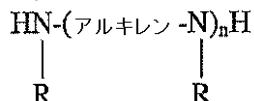
により表わされ得、さらに、米国特許第'237号の16欄および17欄に記載されている。

【0039】

このアミンは、アルキレンポリアミンであり得る。次式により表わされる直鎖または分枝鎖のアルキレンポリアミンは、特に有用である：

【0040】

【化3】



ここで、nは、1と約10の間、1実施形態では、約2～約7の平均値を有し、そして「アルキレン」基は、1個～約10個の炭素原子、1実施形態では、約2個～約6個の炭素原子を有し、各Rは、独立して、水素、約30個までの炭素原子を有する脂肪族基またはヒドロキシ置換脂肪族基である。これらのアルキレンポリアミンは、米国特許第'237号の18欄に記載されている。エチレンポリアミンは、有用である。1実施形態では、このアミンは、ポリアミンボトムまたは重ポリアミンである。「ポリアミンボトム」との用語は、これらのポリアミンボトムを残留物として残すように、ポリアミン混合物をストリッピングして低分子量ポリアミンおよび揮発性成分を除去することにより得られるポリアミンをいう。1実施形態では、これらのポリアミンボトムは、約2重量%未満の全ジエチレントリアミンまたはトリエチレンテトラミンを有するとして、特徴付けられる。それらは、米国特許第'237号の18欄に記載されている。

【0041】

炭化水素潤滑剤可溶性生成物(i)は、塩、エステル、エステル、アミド、イミド、またはこれらの組合せであり得る。この塩は、このアシル化剤およびアンモニアまたはアミンの分子の残基を含む内部塩であり得、ここで、これらのカルボキシル基の1個は、同じ基内の窒素原子にイオン結合する；または、この塩は、外部塩であり得、ここで、そのイオン性塩の基は、同じ分子の一部ではない窒素原子で形成される。1実施形態では、このアミンは、ヒドロキシアミンであり、このヒドロカルビル置換カルボン酸アシル化剤は、ヒドロカルビル置換無水コハク酸であり、そして得られる炭化水素潤滑剤可溶性生成物(i)は、半エステルおよび半塩(すなわち、エステル/塩)である。これらの生成物を形成する反応は、米国特許第'237号の17欄にある。

10

20

30

40

50

## 【0042】

成分(i)(b)は、アシル化剤と、少なくとも1種のエチレンポリアミン(例えば、TEPA(テトラエチレンペニタミン)、PEHA(ペンタエチレンヘキサミン(pentaethylenehexamine))、TETA(トリエチレンテトラミン)、ポリアミンボトムまたは少なくとも1種の重ポリアミン)とを反応させることにより製造される炭化水素潤滑剤可溶性生成物である。このエチレンポリアミンは、縮合されてスクシンイミドを形成し得る。CO:Nについての反応の当量比は、1:1.5~1:0.5、より好ましくは、1:1.3~1:0.70、そして最も好ましくは、1:1~1:0.7であり、ここで、CO:Nは、カルボニル:アミン窒素の比である。また、成分(i)(b)は、好ましくは、約700~約1300の数平均分子量を有するポリイソブチレン基から製造され、これは、1.0から1.3までの範囲で、スクシナート化される。10

## 【0043】

このヒドロカルビル置換カルボン酸アシル化剤とアンモニアまたはアミンとの間の反応は、所望の生成物の形成を提供する条件下にて実行され、これは、米国特許第'237号の17欄に示されている。1実施形態では、潤滑剤可溶性生成物(i)は、以下の(i)(a)および(i)(b)を含有する:(i)(a)第一潤滑剤可溶性生成物であって、この第一潤滑剤可溶性生成物は、第一ヒドロカルビル置換カルボン酸アシル化剤とアンモニアまたはアミンとを反応させることにより製造され、この第一アシル化剤のヒドロカルビル置換基は、約50個~約500個の炭素原子を有する;および(i)(b)第二潤滑剤可溶性生成物であって、この第二潤滑剤可溶性生成物は、第二ヒドロカルビル置換カルボン酸アシル化剤とアンモニアまたはアミンとを反応させることにより製造され、この第二アシル化剤のヒドロカルビル置換基は、約50個~約500個の炭素原子を有する。この実施形態では、生成物(i)(a)および(i)(b)は、異なる。例えば、第一アシル化剤についてのヒドロカルビル置換基の分子量は、第二アシル化剤についてのヒドロカルビル置換基の分子量とは異なり得る。1実施形態では、第一アシル化剤についてのヒドロカルビル置換基の数平均分子量は、約1500~約3000の範囲、1実施形態では、約1800~約2300の範囲であり得、そして第二アシル化剤についてのヒドロカルビル置換基の数平均分子量は、約700~約1300、1実施形態では、約800~約1000の範囲であり得る。第一ヒドロカルビル置換カルボン酸アシル化剤は、ポリイソブテン置換無水コハク酸であり得、このポリイソブテン置換基は、約1500~約3000、1実施形態では、約1800~約2300の数平均分子量を有する。この第一ポリイソブテン置換無水コハク酸は、そのポリイソブテン置換基1当量あたり、少なくとも約1.3個、1実施形態では、約1.3個~約2.5個、1実施形態では、約1.7個~約2.1個のコハク酸基により、特徴付けられ得る。この第一潤滑剤可溶性生成物(i)(a)で使用されるアミンは、アルカノールアミンであり得、この生成物は、エステル/塩の形態であり得る。第二ヒドロカルビル置換カルボン酸アシル化剤は、ポリイソブテン置換無水コハク酸であり得、この第二ポリイソブテン置換無水コハク酸のポリイソブテン置換基は、約700~約1300、1実施形態では、約800~約1000の数平均分子量を有する。この第二ポリイソブテン置換無水コハク酸は、そのポリイソブテン置換基1当量あたり、約1.0個~約1.3個、1実施形態では、約1.0個~約1.2個のコハク酸基により、特徴付けられ得る。この第二潤滑剤可溶性生成物(i)(b)で使用されるアミンは、アルカノールアミンであり得、この生成物は、エステル/塩の形態であり得るか、またはこのアミンは、アルキレンポリアミンであり得、そしてこの生成物は、スクシンイミドの形態であり得る。潤滑剤可溶性生成物(i)は、以下から構成され得る:約1重量%~約9.9重量%、1実施形態では、約30重量%~約70重量%の生成物(i)(a);および約9.9重量%~約1重量%、1実施形態では、約70重量%~約30重量%の生成物(i)(b)。203040

## 【0044】

1実施形態では、潤滑剤可溶性生成物(i)は、以下の(i)(a)および(i)(b)を含有する:(i)(a)第一ヒドロカルビル置換カルボン酸アシル化剤であって、こ50

の第一アシル化剤のヒドロカルビル置換基は、約50個～約500個の炭素原子を有する；および(i)(b)第二ヒドロカルビル置換カルボン酸アシル化剤であって、この第二アシル化剤のヒドロカルビル置換基は、約50個～約500個の炭素原子を有し、この第一アシル化剤およびこの第二アシル化剤は、同じかまたは異なる；この第一アシル化剤およびこの第二アシル化剤は、2個以上の第一級アミノ基、2個以上の第二級アミノ基、少なくとも1個の第一級アミノ基および少なくとも1個の第二級アミノ基、少なくとも2個の水酸基、または少なくとも1個の第一級もしくは第二級アミノ基および少なくとも1個の水酸基を有する化合物から誘導した連結基により、共にカップリングされている；このカップリングしたアシル化剤は、アンモニアまたはアミンと反応される。第一アシル化剤についてのヒドロカルビル置換基の分子量は、第二アシル化剤についてのヒドロカルビル置換基の分子量と同じかまたは異なり得る。  
10

## 【0045】

1実施形態では、第一および/または第二アシル化剤についてのヒドロカルビル置換基の数平均分子量は、約1500～約3000の範囲、1実施形態では、約1800～約2300の範囲である。

## 【0046】

1つの実施形態において、第一アシル化剤および/または第二アシル化剤のためのヒドロカルビル置換基の数平均分子量は、約700～約1300、1つの実施形態において、約800～約1000の範囲である。第一ヒドロカルビル置換カルボン酸アシル化剤および/または第二ヒドロカルビル置換カルボン酸アシル化剤は、ポリイソブテン置換無水コハク酸であり得、そのポリイソブテン置換基は、約1500～約3000、1つの実施形態において、約1800～約2300の数平均分子量を有する。この第一ポリイソブテン置換無水コハク酸および/または第二ポリイソブテン置換無水コハク酸は、そのポリイソブテン置換基1当量あたり、少なくとも約1.3個、1つの実施形態において、約1.3個～約2.5個、1つの実施形態において、約1.7個～約2.1個のコハク酸基により、特徴付けられ得る。第一ヒドロカルビル置換カルボン酸アシル化剤および/または第二ヒドロカルビル置換カルボン酸アシル化剤は、ポリイソブテン置換無水コハク酸であり得、そのポリイソブテン置換基は、約700～約1300、1つの実施形態において、約800～約1000の数平均分子量を有する。この第一ポリイソブテン置換無水コハク酸および/または第二ポリイソブテン置換無水コハク酸は、そのポリイソブテン置換基1当量あたり、約1.0個～約1.3個、1つの実施形態において、約1.0個～約1.2個のコハク酸基により、特徴付けられ得る。その連結基は、上述のアミンまたはヒドロキシアミンのいずれかから誘導され得、これらは、2個以上の第一級アミノ基、2個以上の第二級アミノ基、少なくとも1個の第一級アミノ基および少なくとも1個の第二級アミノ基を有するか、または少なくとも1個の第一級アミノ基または第二級アミノ基および少なくとも1個の水酸基を有する。この連結基はまた、ポリオールから誘導され得る。このポリオールは、米国特許第'237号の20欄で表わされる化合物であり得る。  
20  
30

## 【0047】

これらの連結生成物の調製で使用される反応物の比は、広範囲にわたって変わり得る。一般に、第一アシル化剤および第二アシル化剤の各々の各当量に対して、少なくとも約1当量の連結化合物が使用される。連結化合物の上限は、第一アシル化剤および第二アシル化剤の各当量について、約2当量の連結化合物である。一般に、第一アシル化剤：第二アシル化剤の当量比は、約4：1～約1：4、1つの実施形態において、約1.5：1である。  
40

## 【0048】

第一アシル化剤および第二アシル化剤は、通常のエステルおよび/またはアミドの形成技術に従って、この連結化合物と反応され得る。これは、通常、必要に応じて、実質的に不活性で通常液状の有機液体溶媒/希釈剤の存在下で、この連結化合物と共にアシル化剤を加熱する工程を包含する。これらの連結したアシル化剤とアンモニアまたはアミンとの間の反応は、通常の技術を使用して、塩、エステル/塩、アミドまたはイミド形成条件下  
50

にて、実行され得る。

【0049】

炭化水素潤滑剤可溶性生成物(i)は、本発明の水性炭化水素潤滑剤組成物にて、約0.1～約15重量%の濃度、1つの実施形態において、約0.1～約10重量%の濃度、1つの実施形態において、約0.1～約5重量%の濃度、1つの実施形態において、約0.1～約2重量%の濃度、1つの実施形態において、約0.1～約1重量%の濃度、1つの実施形態において、約0.1～約0.7重量%の濃度で、存在し得る。

【0050】

イオン性または非イオン性の化合物(ii)は、約1～約20または30、1つの実施形態において、約4～約15または20の範囲の親水性-親油性バランス(HLB)を有する。これらの化合物の例は、McCutcheon's Emulsifiers and Detergents, 1998, North American & International Editionで開示されている。the North American Editionの1～235ページおよびthe International Editionの1～199ページの内容は、約1～約10または30の範囲のHLBを有するこのようなイオン性および非イオン性の化合物のこれらの開示について、本明細書中で参考として援用されている。これらは、米国特許第'237号の27欄で述べられている。1つの実施形態において、イオン性または非イオン性の化合物(ii)は、ポリ(オキシアルケン)化合物である。これらには、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドのコポリマーが挙げられる。1つの実施形態において、イオン性または非イオン性の化合物(ii)は、約12個～約30個の炭素原子を有するアシル化剤とアンモニアまたはアミンとを反応させることにより生成された炭化水素潤滑剤可溶性生成物である。このアシル化剤は、約12個～約24個の炭素原子、1つの実施形態において、約12個～約18個の炭素原子を含有し得る。これらは、米国特許第'237号の27欄で述べられている。このアミンは、炭化水素潤滑剤可溶性生成物(i)を製造する際に有用であるとして上で記述されたアミンのいずれかであり得る。このアシル化剤とアンモニアまたはアミンとの間の反応生成物は、塩、エステル、アミド、イミド、またはそれらの組合せであり得る。

【0051】

1つの実施形態において、イオン性または非イオン性の化合物(ii)は、ヘキサデシル無水コハク酸とジメチルエタノールアミンとを、約1：1～約1：1.5、1つの実施形態において、約1：1.35の当量比(すなわち、カルボニル：アミンの比)で反応させることにより製造されたエステル／塩である。

【0052】

1つの実施形態において、このイオン性または非イオン性の化合物は、3個～25個の炭素原子の-オレフィンと無水マレイン酸とのコポリマーを(先に記述したように)アミンと反応した反応生成物であり得る。このような反応生成物の1つには、オクタデセンと無水マレイン酸とのコポリマーをトリエチレンテトラミンと反応させたものがある。官能性がより低いカルボン酸および/または官能性がより低いアミンを多量で存在させて不溶生成物の形成を避けることにより、これらの多官能性反応物との架橋を制御することが望ましくあり得る。

【0053】

イオン性または非イオン性の化合物(ii)は、本発明の水性炭化水素燃料組成物中にて、約0.01～約15重量%、1つの実施形態において、約0.01～約10重量%、1つの実施形態において、約0.01～約5重量%、1つの実施形態において、約0.01～約3重量%、1つの実施形態において、約0.1～約1重量%の濃度で、存在し得る。

【0054】

水溶性塩(iii)は、水溶液中で陽イオンおよび陰イオンを形成できかつ他の添加剤を妨害しない任意の物質であり得る。これらには、有機アミン硝酸塩、硝酸エステル、ア

10

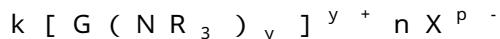
20

30

40

50

ジド、ニトラミンおよびニトロ化合物が挙げられる。また、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の炭酸塩、硫酸塩、硫化物、スルホン酸塩なども含まれる。次式により表わされるアミンまたはアンモニウム塩は、特に有用である：



ここで、Gは、水素、または1個～約8個の炭素原子、1つの実施形態において、1個～約2個の炭素原子の有機基（これは、yの原子価を有する）であり；各Rは、別個に、水素、または1個～約10個の炭素原子、1つの実施形態において、1個～約5個の炭素原子、1つの実施形態において、1個～約2個の炭素原子のヒドロカルビル基である；X<sup>p-</sup>は、pの原子価を有するアニオンであり；そしてk、y、nおよびpは、別個に、少なくとも1の整数である。GがHのとき、yは、1である。正電荷k y<sup>+</sup>の合計は、負電荷n X<sup>p-</sup>の合計に等しい。1つの実施形態において、Xは、硝酸塩イオンであり；1つの実施形態において、それは、酢酸塩イオンである。例としては、硝酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、硝酸メチルアンモニウム、酢酸メチルアンモニウム、エチレンジアミン二酢酸塩、硝酸尿素、尿素、硝酸グアニジニウム、および二硝酸尿素が挙げられる。硝酸アンモニウムは、特に有用である。

10

#### 【0055】

1つの実施形態において、水溶性の塩（i i i）は、乳濁液安定剤として機能し、すなわち、それは、この水性炭化水素潤滑剤組成物を安定化するように作用する。

#### 【0056】

1つの実施形態において、水溶性の塩は、この水・潤滑剤乳濁液中にて、約0.001～約1重量%、1つの実施形態において、約0.01～約1重量%の濃度で、存在し得る。多くの実施態様では、この水溶性の塩は、存在しないか、または異なる成分（例えば、水溶性塩基または水分散性塩基）として働く。

20

#### 【0057】

##### （従来の清浄剤）

清浄剤は、エンジン中にてピストン堆積物（例えば、高温ワニスおよびラッカー堆積物）の形成を少なくする添加剤である；それは、通常、酸中和特性を有し、懸濁液中にて、微細に分割された固形物を保つことができる。殆どの清浄剤は、金属「石鹼」に基づいており、これは、酸性有機化合物（これらは、時には、界面活性剤と呼ばれる）の金属塩である。

30

#### 【0058】

清浄剤は、一般に、長い炭化水素テイルを備えた極性頭部を含み、この極性頭部は、酸性有機化合物の金属塩を含有する。本発明の清浄剤は、低いTBN(<200mgKOH/g)であり得、ここで、これらの界面活性剤は、塩基で中和されて、金属石鹼を形成する。あるいは、それらは、オーバーベース化清浄剤であり得、ここで、多量の金属塩基は、過剰の金属化合物（例えば、酸化物または水酸化物）と酸性ガス（例えば、二酸化炭素）とを反応させてオーバーベース化清浄剤（これは、金属塩基（例えば、炭酸塩）ミセルの外層として、中和した清浄剤を含有する）を得ることにより、含有される。本発明のオーバーベース化清浄剤は、少なくとも200、好ましくは、少なくとも250、特に、少なくとも300、例えば、600までのTBNを有し得る。

40

#### 【0059】

使用され得る界面活性剤には、スルホネート、フェネート、硫化フェネート、サリチレート、カリキサレート、サリチル酸カリキサレン、グリオキシレート、サリゲニン、チオホスホネート、ナフテネート、他の油溶性カルボキシレート、またはこれらのいずれかの界面活性剤の混合物が挙げられる。硫化フェネートが好ましい。この金属は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属（例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウムおよびマグネシウム）であり得る。カルシウムが好ましい。

#### 【0060】

これらのオーバーベース化金属化合物の界面活性剤系用の界面活性剤は、好ましくは、例えば、芳香環上の置換基として、少なくとも1個のヒドロカルビル基を含有する。本明

50

細書中で使用する場合、「ヒドロカルビル」との用語は、関係する基が、主として、水素原子および炭素原子から構成され、炭素原子を介して分子の残部に結合されるが、その基の実質的に炭化水素的な特性を損なうには不十分な割合で他の原子または基が存在することを除外するものではない。有利には、本発明に従って使用する界面活性剤中のヒドロカルビル基は、脂肪族基、好ましくは、アルキル基またはアルキレン基、特に、アルキル基であり、これは、直鎖または分枝鎖であり得る。これらの界面活性剤中の炭素原子の全数は、少なくとも、所望の油溶性を与えるのに十分であるべきである。

## 【0061】

これらのオーバーベース化塩は、油溶性有機イオウ含有酸（例えば、スルホン酸、スルファミン酸、チオスルホン酸、硫酸、スルホン酸、部分エステル硫酸、亜硫酸およびチオスulfuric acid）であり得る。一般に、それらは、炭素環式スルホン酸または脂肪族スルホン酸の塩である。

## 【0062】

これらの炭素環式スルホン酸としては、単核または多核の芳香族化合物または環状脂肪族化合物が挙げられる。これらの油溶性のスルホン酸塩は、大ていの場合には、次式により表わされ得る：

## 【0063】

## 【化4】



10

20

30

40

上式では、Mは、本明細書中で上で記述したような金属カチオンまたは水素のいずれかである；Tは、環状核（例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ジフェニレンオキシド、チアントレン、フェノチオキシン（phenothioxine）、ジフェニレンスルフィド、フェノチアジン、ジフェニルオキシド、ジフェニルスルフィド、ジフェニルアミン、シクロヘキサン、石油ナフテン、デカヒドロナフタレン、シクロペンタンなど）である；式XIV中のR<sup>11</sup>は、脂肪族基（例えば、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アルコキシアルキル、カルボアルコキシアルキルなど）である；xは、少なくとも1であり、そして(R<sup>11</sup>)<sub>x</sub>-Tは、全体で、少なくとも約15個の炭素原子を含み、そして式XV中のR<sup>12</sup>は、少なくとも約15個の炭素原子を含む脂肪族基であり、そしてMは、金属カチオンまたは水素のいずれかである。R<sup>12</sup>基の種類の例には、アルキル、アルケニル、アルコキシアルキル、カルボアルコキシアルキルなどがある。R<sup>12</sup>の特定の例には、ペトロラタム、飽和および不飽和パラフィンワックス、およびポリオレフィン（これは、約15個～約7000個以上の炭素原子を含む重合したC<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>、C<sub>4</sub>、C<sub>5</sub>、C<sub>6</sub>などのオレフィンを含めて）から誘導した基がある。上式中のT、R<sup>11</sup>およびR<sup>12</sup>基はまた、上で列挙した基に加えて、他の無機置換基または有機置換基（例えば、ヒドロキシ、メルカプト、ハロゲン、ニトロ、アミノ、ニトロソ、スルフィド、ジスルフィドなど）を含有し得る。式XIVでは、x、y、zおよびbは、少なくとも1であり、そして同様に、式XVにおいて、a、bおよびdは、少なくとも1である。

## 【0064】

本発明で有用なスルホン酸の特定の例には、マホガニースルホン酸；ライトストックスルホン酸；潤滑油留分（これは、100°Fで約100秒から、210°Fで約200秒までのセーボルト粘度を有する）から誘導したスルホン酸；ペトロラタムスルホン酸；例えば、ベンゼン、ナフタレン、フェノール、ジフェニルエーテル、ナフタレンジスルフィド、ジフェニルアミン、チオフェン、-クロロナフタレンなどのモノワックス置換したスルホン酸およびポリワックス置換したスルホン酸ならびにモノワックス置換したポリスルホン酸およびポリワックス置換したポリスルホン酸；他の置換したスルホン酸（例えば、アルキルベンゼンスルホン酸（ここで、このアルキル基は少なくとも8個の炭素を有

50

する)、セチルフェノールモノスルフィドスルホン酸、ジセチルチアントレンニスルホン酸、ジラウリル- - -ナフチルスルホン酸、ジカプリルニトロナフタレンスルホン酸およびアルカリールスルホン酸(例えば、ドデシルベンゼン「ボトムス」スルホン酸) )がある。

#### 【0065】

これらの後者の酸は、ベンゼン環上に1個、2個、3個またはそれより多い分枝鎖のC<sub>1-2</sub>置換基を導入するために、プロピレンテトラマーまたはイソブテントリマーでアルキル化されたベンゼンから誘導した。ドデシルベンゼンボトムス、主として、モノドデシルベンゼンとジドデシルベンゼンとの混合物は、家庭用洗剤の製造の副生成物として入手可能である。線状スルホン酸アルキル(LAS)の製造中に形成されるアルキル化ボトムスから得た類似生成物もまた、本発明で用いるスルホン酸塩を製造する際に有用である。10

#### 【0066】

例えば、SO<sub>3</sub>との反応により、洗剤製造の副生成物からスルホン酸塩を製造することは、当業者に周知である。例えば、John Wiley & Sons(N.Y.(1969年))により発行されたKirk-Othmerの「Encyclopedia of Chemical Technology」(第2版)の論文「Sulfonation and Sulfation」(19巻、pp. 291以下)を参照せよ。

#### 【0067】

オーバーベース化スルホン酸塩およびそれらの製造方法の他の記述は、以下の米国特許に見られ得る:米国特許第2,174,110号;同第2,174,506号;同第2,174,508号;同第2,193,824号;同第2,197,800号;同第2,202,781号;同第2,212,786号;同第2,213,360号;同第2,228,598号;同第2,223,676号;同第2,239,974号;同第2,263,312号;同第2,276,090号;同第2,276,297号;同第2,315,514号;同第2,319,121号;同第2,321,022号;同第2,333,568号;同第2,333,788号;同第2,335,259号;同第2,337,552号;同第2,346,568号;同第2,366,027号;同第2,374,193号;同第2,383,319号;同第3,312,618号;同第3,471,403号;同第3,488,284号;同第3,595,790号;および同第3,798,012号。これらは、このことに関するこれらの開示について、本明細書中で参考として援用されている。2030

#### 【0068】

脂肪族スルホン酸(例えば、パラフィンワックススルホン酸、不飽和パラフィンワックススルホン酸、ヒドロキシ置換パラフィンワックススルホン酸、ヘキサプロピレンスルホン酸、テトラアミレンスルホン酸、ポリイソブテンスルホン酸(ここで、このポリイソブテンは、20個~7000個以上の炭素原子を含有する)、塩素置換パラフィンワックススルホン酸、ニトロパラフィンワックススルホン酸など);環状脂肪族スルホン酸(例えば、石油ナフテンスルホン酸、セチルシクロペンチルスルホン酸、ラウリルシクロヘキシリスルホン酸、ビス(ジ-イソブチル)シクロヘキシリスルホン酸など)もまた、挙げられる。40

#### 【0069】

本明細書中および添付の特許請求の範囲で記述のスルホン酸またはそれらの塩に関して、用語「石油スルホン酸」または「石油スルホン酸塩」は、石油生成物から誘導した全てのスルホン酸またはそれらの塩を含むことが意図されている。石油スルホン酸の特に有用な群には、硫酸工程による石油ホワイトオイルの製造から副生成物として得られるマホガニースルホン酸(その赤褐色に起因して、そう呼ばれる)がある。

#### 【0070】

「金属比」との専門用語は、オーバーベース化され得る有機酸と、塩基的に反応する金属化合物との間で、2種の反応物の公知の化学反応性および化学量論に従う反応において得られると予想される塩中の金属の化学当量に対する、オーバーベース化された塩中の金50

属の全化学当量の比を表わすために用いられている。従って、正塩、すなわち中性塩では、この金属比は1であり、そしてオーバーベース化塩では、この金属比は1より大きい。これらのオーバーベース化塩は、通常、少なくとも1.1:1の金属比を有する。代表的には、それらは、2:1または3:1~40:1の比を有する。12:1~20:1の比を有する塩が、しばしば、使用される。

## 【0071】

これらのオーバーベース化塩を製造するために用いられる塩基的に反応する金属化合物は、通常、アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物（すなわち、第IA族金属、第IIB族金属および第IIB族金属であるが、通常フランシウムおよびラジウムを除外し、代表的には、ルビジウム、セシウムおよびベリリウムも除外する）であるが、他の塩基的に反応する金属化合物は用いられ得る。Ca、Ba、Mg、NaおよびLiの化合物、例えば、低級アルカノールのこれら金属の水酸化物およびアルコキシドは、通常、これらのオーバーベース化塩を調製する際に、塩基性金属化合物として用いられるが、他の化合物は、本明細書中で引用した先行技術により示されているように、使用され得る。2種以上のこれらの金属のイオンの混合物を含有するオーバーベース化塩が本発明において使用され得る。

## 【0072】

オーバーベース化物質は、一般に、酸性物質（代表的には、無機酸または低級カルボン酸、例えば、二酸化炭素）と、以下を含有する混合物とを反応させることにより、調製される：酸性有機化合物、該酸性有機物質用の少なくとも1種の不活性有機溶媒（鉱油、ナフサ、トルエン、キシレンなど）を含む反応媒体、化学量論的に過剰な金属塩基、および促進剤。この酸性有機化合物は、本発明の場合、官能基化アルキルフェノールである。

## 【0073】

このオーバーベース化物質を調製する際に使用される酸性物質は、液体（例えば、ギ酸、酢酸、硝酸または硫酸）であり得る。酢酸は、特に有用である。無機酸性物質（例えば、HCl、SO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>、CO<sub>2</sub>またはH<sub>2</sub>S、1つの実施形態において、CO<sub>2</sub>またはそれらの混合物（例えば、CO<sub>2</sub>と酢酸との混合物））もまた使用され得る。

## 【0074】

促進剤は、金属の塩基性金属組成物への取り込みを促進するのに使用される化学物質である。これらの促進剤は、多様であり、当該技術分野で周知である。この促進剤としては、低級アルコールが挙げられる。適当な促進剤の論述は、米国特許第2,777,874号、第2,695,910号および第2,616,904号で見られる。

## 【0075】

酸性有機化合物の塩基性塩を製造する技術を具体的に記述している特許としては、一般に、米国特許第2,501,731号；同第2,616,905号；同第2,616,911号；同第2,616,925号；同第2,777,874号；同第3,256,186号；同第3,384,585号；同第3,365,396号；同第3,320,162号；同第3,318,809号；同第3,488,284号；および同第3,629,109号が挙げられる。

## 【0076】

本発明で使用するフェネート界面活性剤は、硫化されていなくてもよくまたは好ましくは硫化されていてもよい。さらに、フェネートには、1個より多い水酸基（例えば、アルキルカテコール由来）または縮合芳香環（例えば、アルキルナフトール）を含有するもの、および化学反応（例えば、（塩基性条件下にて、フェノールとアルデヒドとの反応により生成される）アルキレン架橋およびマンニッヒ塩基縮合およびサリゲニン型）により改変したものが挙げられる。

## 【0077】

これらのフェネート界面活性剤がベースとする好ましいフェノールは、以下の式Iから誘導され得る：

## 【0078】

10

20

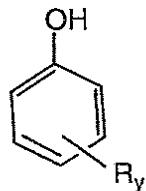
20

30

40

50

## 【化5】



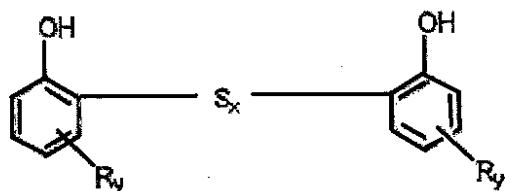
式 I

10

ここで、 $R$  は、ヒドロカルビル基を表し、そして  $y$  は、1 ~ 4 を表す。 $y$  が 1 より大きい場合、これらのヒドロカルビル基は、同一であっても異なっていてもよい。これらのフェノールは、しばしば、硫化形状で使用される。硫化ヒドロカルビルフェノールは、代表的には、以下の式 II で表わされ得る：

## 【0079】

## 【化6】



式 II

20

ここで、 $x$  は、一般に、1 ~ 4 である。ある場合には、2 個より多いフェノール分子が、 $S_x$  架橋により結合され得る。

## 【0080】

上式では、 $R$  で表わされるヒドロカルビル基は、有利には、アルキル基であり、これは、有利には、5 個 ~ 100 個、好ましくは、5 個 ~ 40 個、特に、9 個 ~ 12 個の炭素原子を含有し、これらの全  $R$  基中の炭素原子の平均数は、十分な油溶性を確保するために、少なくとも約 9 個である。好ましいアルキル基は、ドデシル（テトラプロピレン）基である。

30

## 【0081】

以下の論述では、ヒドロカルビル置換フェノールは、便宜上、アルキルフェノールと呼ばれている。

## 【0082】

硫化フェノールまたはフェネートを調製する際に使用する硫化剤は、そのアルキルフェノールモノマー基の間に - (S)<sub>x</sub> - 架橋基を導入する任意の化合物または元素であり得、ここで、 $x$  は、一般に、1 ~ 約 4 である。それゆえ、この反応は、元素イオウまたはそのハロゲン化物（例えば、二塩化イオウまたはより好ましくは、一塩化イオウ）を使って、行われ得る。元素イオウを使用する場合、この硫化反応は、このアルキルフェノール化合物を、50 ~ 250、好ましくは、少なくとも 100 で加熱することにより、行われ得る。元素イオウの使用は、代表的には、上記のような架橋基 - (S)<sub>X</sub> - の混合物を生じる。ハロゲン化イオウを使用する場合、この硫化反応は、このアルキルフェノールを、-10 ~ 120、好ましくは、少なくとも 60 で処理することにより、行われ得る。この反応は、適切な希釈剤の存在下にて、行われ得る。この希釈剤は、有利には、実質的に不活性の有機希釈剤（例えば、鉛油またはアルカン）を含有する。いずれにしても、この反応は、実質的な反応を起こすのに十分な時間にわたって、行われる。一般に、硫化剤 1 当量あたり、0.1 ~ 5 モルのアルキルフェノール物質を使用することが好ましい。

40

50

**【 0 0 8 3 】**

この硫化剤として元素イオウを使用する場合、塩基性触媒（例えば、水酸化ナトリウムまたは有機アミン、好ましくは、複素環式アミン（例えば、モルホリン））を使用することが望まれ得る。

**【 0 0 8 4 】**

硫化プロセスの詳細は、当業者に周知である。

**【 0 0 8 5 】**

それらを調製する様式に関係なく、オーバーベース化金属化合物を調製する際に有用な硫化アルキルフェノールは、一般に、希釈剤および未反応アルキルフェノールを含有し、一般に、この硫化アルキルフェノールの質量に基づいて、2～20質量%、好ましくは、4～14質量%、最も好ましくは、6～12質量%のイオウを含有する。  
10

**【 0 0 8 6 】**

上述のように、本明細書中で使用する「フェノール」との用語は、例えば、アルデヒドとの化学反応により改変したフェノール、およびマンニッヒ塩基縮合フェノールを包含する。

**【 0 0 8 7 】**

フェノールが改変され得るアルデヒドとしては、例えば、ホルムアルデヒド、プロピオノカルボンアルデヒドおよびブチルアルデヒドが挙げられる。好ましいアルデヒドは、ホルムアルデヒドである。使用するのに適切なアルデヒド改変フェノールは、例えば、U.S.-A-5  
259967に記載されている。  
20

**【 0 0 8 8 】**

マンニッヒ塩基縮合フェノールは、フェノール、アルデヒドおよびアミンの反応により、調製される。適切なマンニッヒ塩基縮合フェノールの例は、GB-A-2121432に記載されている。

**【 0 0 8 9 】**

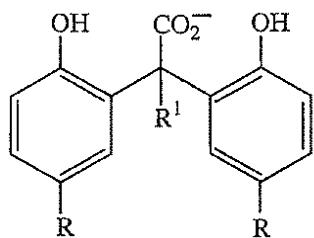
一般に、これらのフェノールは、これらのフェノールの界面活性剤特性を著しくは損なわないという条件で、上で述べたもの以外の置換基を含有し得る。このような置換基の例には、メトキシ基およびハロゲン原子がある。

**【 0 0 9 0 】**

このアルキルフェノールの官能化は、このフェノール化合物への追加水酸基または追加ヒドロカルビル基以外の任意の官能基の付加を含むし得、少なくとも1種のこのようなアルキル基またはヒドロカルビル基が、この清浄剤に油溶性を与えるのに十分な量で、既に存在している。代表的な官能基には、t-ブチル基、メチレンカップリング基、エステル置換アルキル基およびアルデヒド基が挙げられる。1実施形態では、この官能化は、カルボキシ官能基の付加により、この場合、この清浄剤は、サリチル酸アルキルまたはその誘導体であり得る。サリチレート清浄剤は、周知である；例えば、米国特許第5,688,751号または同第4,627,928号を参照のこと。別の実施形態では、この置換基は、グリオキシリ酸縮合をベースにし得る。グリオキシリ酸それ自体は、 $\text{HC}(\text{=O})-\text{CO}_2\text{H}$ であり；構造 $\text{R}^1\text{C}(\text{=O})-\text{CO}_2\text{H}$ の関連ケトンもまた、企図される；それゆえ、 $\text{R}^1$ は、水素、または例えば、1個～20個の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり得る。代表的なグリオキシリ酸縮合生成物は、ここでは、アニオン種として示され、これは、代表的には、金属塩で中和される。  
30  
40

**【 0 0 9 1 】**

## 【化7】



この構造では、このR基は、アルキル基である。示した物質は、2モルのアルキルフェノールと1モルのグリオキシル酸またはその誘導体との縮合物である。他のモル比もまた、可能である；1:1の比に近づくとき、この縮合生成物は、オリゴマーまたは重合体になる。これらの物質およびそれらの調製方法は、米国特許第5,356,546号で、さらに詳細に開示されている。

10

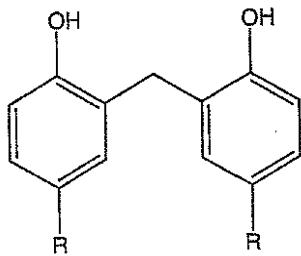
## 【0092】

他の実施形態では、この官能化アルキルフェノールは、このアルキルフェノールとホルムアルデヒドまたは他の低級アルデヒドとの縮合生成物であり得る。その酸性置換基は、この場合、1個またはそれ以上の追加フェノール基であると考えられる。最も簡単なこのような縮合生成物は、以下である：

20

## 【0093】

## 【化8】



これは、ここでは、フェノール：ホルムアルデヒドの2:1のモル比の縮合物として、示されている。また、その反応条件に依存して、そのホルムアルデヒド単位は、他の酸化状態で現れ得る。グリオキシレートの場合と同様に、オリゴマー構造は、ホルムアルデヒド：フェノールのモル比が高くなるとき、形成され得る。このような型のオリゴマー種の例には、カリキサレート（calixarene）があり、これは、4個～8個のフェノール・ホルムアルデヒド繰り返し単位を含有する環状物質である。カリキサレートおよびそれらの調製方法は、米国特許第5,114,601号にて、さらに詳細に開示されている。明らかなように、このような縮合反応では、ホルムアルデヒド、他のアルデヒドおよびグリオキシル酸の混合物もまた、使用され得る。

30

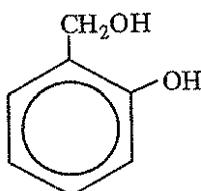
## 【0094】

しかしながら、アルキルフェノールの官能化誘導体の1つのカテゴリーは、特定のサリゲニン誘導体である。サリゲニンそれ自体は、サリチルアルコールおよびo-ヒドロキシベンジルアルコールとしても知られており、以下の構造により表わされる：

40

## 【0095】

## 【化9】



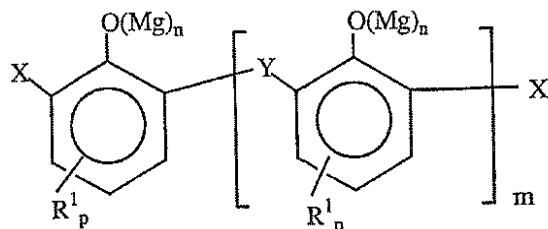
有用なサリゲニン誘導体には、清浄剤として機能する特定の金属サリゲニン誘導体が挙げ

50

られる。その金属がマグネシウムであるとき、これらの化合物は、次式により表わされ得る：

【0096】

【化10】



10

これは、一般に、「Y」基で結合した1つの芳香環または複数の芳香環を含有し「X」基もまた含有する、化合物の金属塩（例えば、マグネシウム塩）を表す。（Mg）は、マグネシウムイオンの原子価を表し、そしてnは、各場合において、0または1である。（nが0のとき、Mgは、代表的には、Hで置き換えられ、-OH基を形成する）。「m」の値は、代表的には、0～10であり、このような環の数は、1～11であるが、「m」の上限は、重要な変数ではないことが理解されるべきである。1実施形態では、mは、2～9、例えば、3～8または4～6である。他の金属としては、アルカリ金属（例えば、リチウム、ナトリウムまたはカリウム）；アルカリ土類金属（例えば、カルシウムまたはバリウム）；および他の金属（例えば、銅、亜鉛およびスズ）が挙げられる。

20

【0097】

これらの環のほとんどは、少なくとも1個のR<sup>1</sup>置換基を含有し、これは、前述のヒドロカルビル基（例えば、アルキル基）である。R<sup>1</sup>は、1個～60個の炭素原子、例えば、7個～28個の炭素原子または9個～18個の炭素原子を含有し得る。もちろん、R<sup>1</sup>は、通常、種々の鎖長の混合物を含有し、その結果、前述の数は、通常、R<sup>1</sup>基中の炭素原子の平均数（数平均）を表すことが理解される。この構造内の各環は、0個、1個、2個または3個（最も代表的には、1個）のこのようなR<sup>1</sup>基で置換され（すなわち、pは、0、1、2または3である）、もちろん、所定分子内の異なる環は、異なる数のこのような置換基を含有し得る。この分子内の少なくとも1個の芳香環は、少なくとも1個のR<sup>1</sup>基を含有しなければならず、その分子内の全R<sup>1</sup>基中の全炭素原子数は、少なくとも7個、例えば、少なくとも12個であるべきである。

30

【0098】

上記構造では、X基およびY基は、その芳香族分子との縮合反応によりホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒド源から誘導した基と考えられ得る。種々のX基およびY基の相対量は、ある程度まで、これらの分子の合成条件に依存している。XおよびYの種々の種は、問題の分子中に存在し得るもの、Xを含む最も一般的な種は、-CHO（アルデヒド官能基）および-CH<sub>2</sub>OH（ヒドロキシメチル官能基）であり；同様に、Yを含む最も一般的な種は、-CH<sub>2</sub>（メチレン架橋）および-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-（エーテル架橋）である。上記物質のサンプル中のこれらの種の相対的なモル量は、各炭素核および水素核が別個の環境を有し別個のシグナルを生じるので、<sup>1</sup>H / <sup>13</sup>C NMRにより決定され得る。（このエーテル結合-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-のシグナルは、この物質のモル量の正しい計算に達するために、2個の炭素原子の存在について補正されなければならない。このような補正是、十分に、当業者の能力の範囲内である）。

40

【0099】

1実施形態では、Xは、少なくとも一部、-CHOであり、このような-CHO基は、少なくとも10モルパーセント、12モルパーセントまたは15モルパーセントのX基およびY基を含有する。別の実施形態では、-CHO基は、20～60モルパーセントのX基およびY基、例えば、25～40モルパーセントのX基およびY基を含有する。

【0100】

別の実施形態では、Xは、少なくとも一部、-CH<sub>2</sub>OHであり、このような-CH<sub>2</sub>

50

O H 基は、10～50モルパーセントのX基およびY基、例えば、15～30モルパーセントのX基およびY基を含有する。

#### 【0101】

mが0ではない実施形態では、Yは、少なくとも一部、-CH<sub>2</sub>-であり、このような-CH<sub>2</sub>-基は、10～55モルパーセントのX基およびY基、例えば、25～45モルパーセントまたは32～45モルパーセントのX基およびY基を含有する。

#### 【0102】

別の実施形態では、Yは、少なくとも一部、-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>であり、このような-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-基は、5～20モルパーセントのX基およびY基、例えば、10～16モルパーセントのX基およびY基を含有する。

10

#### 【0103】

上記化合物は、言及したように、代表的には、マグネシウム塩であり、実際、縮合生成物の調製中にマグネシウムが存在することは、上記X成分およびY成分の所望の比を達成する際に有用であると考えられている。この化合物中のMgイオンの数は、その組成物全体にわたって、「n」の平均数0.1～1、例えば、0.2または0.3～0.4または0.5または0.35～0.45により、特徴付けられる。Mgは、通常、二価イオンであるので、示したフェノール構造の全てがMg<sup>++</sup>イオンで完全に中和されたとき、この組成物中のnの平均値は、0.5であり、すなわち、各Mgイオンは、2個のフェノール性水酸基を中和する。これらの2個の水酸基は、同一の分子上にあってもまたは異なる分子上にあってもよい。nの値が0.5未満である場合、このことは、これらの水酸基がMgイオンで完全には中和されていないことを意味する。nの値が0.5より大きい場合、このことは、Mgイオンの原子価の一部が、図示したフェノール構造以外のアニオンで満たされることを示す。例えば、各Mgイオンは、1個のフェノールアニオンおよび1個のヒドロキシ(OH<sup>-</sup>)イオンと会合され得、n値1.0を与える。nが0.1～1.0である仕様は、直接的には、この物質のオーバーベース化型（これは、以下で記述されており、また、本発明の一部でもある）に適用できず、このオーバーベース化型において、で、過剰のMgまたは別の金属が存在し得る。

20

#### 【0104】

多数の分子のサンプルでは、これらのパラメーターから逸脱したいくつかの個々の分子が存在し得る（例えば、R<sup>1</sup>基を全く含まないいくつかの分子が存在し得る）ことが理解され得る。これらの分子は、不純物であると考えられ得、それらの存在は、この組成物の分子の過半数（一般に、実質的に過半数）が記述したとおりである限り、本発明を否定するものではない。

30

#### 【0105】

上記成分は、触媒量の強塩基の存在下にて、反応条件下にて、上記R<sup>1</sup>基で置換したフェノールをホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒド源および酸化マグネシウムまたは水酸化マグネシウムと組み合わせることにより、調製され得る。ホルムアルデヒドの一般的な反応等価物としては、パラホルムアルデヒド、トリオキサンおよびホルマリンが挙げられる。便宜上、パラホルムアルデヒドが使用され得る。

40

#### 【0106】

置換フェノールとホルムアルデヒドとの相対モル量は、所望の構造および特性を備えた生成物を得る際に、重要ではあり得る。代表的な実施形態では、置換フェノールおよびホルムアルデヒドは、1:1～1:3または1.4、例えば、1:1.1～1:2.9または1:1.4～1:2.6、または1:1.7～1:2.3の当量比で、反応される。それゆえ、1実施形態では、約2:1の当量で過剰のホルムアルデヒドが存在する。（1当量のホルムアルデヒドは、1個のH<sub>2</sub>CO単位に対応していると考えられ；1当量のフェノールは、1モルのフェノールであると考えられる）。

#### 【0107】

この強塩基は、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムであり得、水溶液中で供給される。

50

## 【0108】

このプロセスは、加熱し攪拌しつつ、上記成分を適當な量の酸化マグネシウムまたは水酸化マグネシウムと配合することにより、行われ得る。これらの成分に適切な移動度を与えるために、希釈剤（例えば、鉱油または他の希釈油）が含有され得る。追加溶媒（例えば、アルコール）が、もし望ましいなら、含有され得るが、その反応は、追加溶媒なしで、より効率的に進行し得ると考えられる。この反応は、室温または僅かに高い温度（例えば、35～120、70～110または90～100）で行われ得るが、もちろん、この温度は、段階的に上げられ得る。その反応混合物中に水が存在しているとき、この混合物を、水の通常の沸点以下で維持するのが好都合である。適切な時間（例えば、30分間～5時間または1～3時間）反応した後、この混合物は、代表的には、減圧下にて、より高い温度まで加熱して、揮発性物質をストリップされ得る。このストリッピング工程の最終温度が100～約150（例えば、120～約145）であるとき、好ましい結果が得られる。

10

## 【0109】

上記条件下での反応は、代表的には、比較的に高い（すなわち、10%、12%および15%およびそれ以上）-CHO置換基の含量を有する生成物を生じる。このような物質は、潤滑組成物中の清浄剤として使用するとき、良好な上部ピストン洗浄性能、低いCu/Pb腐食および良好なシール適合性を示す。この合成において、マグネシウム以外の金属を使用すると、代表的には、-CHO置換基の含量が低下する。

20

## 【0110】

本発明に従って使用されるサリチレート界面活性剤は、例えば、フェネートについて下記されるように、硫化されていなくてもまたは硫化されていてもよく、そして化学的改変され得、そして/または追加置換基を含有し得る。上記プロセスに類似のプロセスはまた、ヒドロカルビル置換サリチル酸を硫化するのに使用され得、当業者に周知である。サリチル酸は、代表的には、フェノキシドのカルボキシル化、コルベ-シュミット法により調製され、その場合、一般に、非カルボキシル化フェノールとの混合物中で得られる（通常、希釈剤中）。

20

## 【0111】

カリキサレート（例えば、カリキサレン（salixarene）、すなわち、サリチル酸カリキサレン）もまた、潤滑油に界面活性剤として加えるのに有用な化合物である。本発明で有用なサリチル酸カリキサレンには、Lubrizol Corporationの米国特許第6,200,936B1号（その教示は、本明細書中で参考として援用されている）に記載されたものが挙げられる。

30

## 【0112】

油溶性サリチル酸（そこから、本発明のサリチレートが誘導され得る）中で好ましい置換基は、フェノールの下記論述にてRで表わされる置換基である。アルキル置換サリチル酸では、そのアルキル基は、有利には、5個～100個、好ましくは、9個～30個、特に、12個～20個の炭素原子を含有する。

## 【0113】

40

（潤滑粘性のある油）

使用する潤滑油は、この油の最終用途に依存して、著しく変わり得る。SAE5または10～約70は、種々の設計の種々の内燃機関で使用される代表的な油である。船舶ディーゼル用途には、代表的には、より厚い潤滑フィルムを与えるために、より高い粘度の油が要求される。油が冷態始動温度で低いエネルギー消費と共により高い使用温度での潤滑を生じることを必要とする場合、マルチグレードオイルが望ましいものの、船舶ディーゼル用途は、そのエンジンが操作時に長時間にわたって最小サイクルのオンおよびオフを受けるので、シングルグレードオイルを使用する傾向にある。もし、マルチグレードオイルを使用するなら、望ましくは、少なくとも90、さらに望ましくは、少なくとも100、そして好ましくは、少なくとも110の粘度指数を有する。望ましくは、船舶ディーゼル用途の潤滑油ベースストックは、100で、少なくとも14センチストークス、好まし

50

くは、少なくとも 15 センチストークス、より好ましくは、16 ~ 30 センチストークス、例えば、16 ~ 25 センチストークスの動粘度（これは、ASTM D445 で測定した）を有する。

#### 【0114】

この潤滑油は、内燃機関で潤滑剤に使用される任意の通常の油またはそのブレンドであり得る。しばしば、価格の理由のために、この油は、石油から誘導した潤滑油（例えば、留出生成物（例えば、ナフテンベース、パラフィンベースまたは混合基油）である。この潤滑剤は、その用途に依存して、石油から誘導した油および合成油のブレンドであり得る。あるいは、この潤滑油は、合成潤滑油（例えば、合成エステル潤滑油）であり得る。使用できる他の潤滑油には、水素化分解油があり、この場合、その精製プロセスは、水素の存在下にて、その中間留分および重質留分をさらに分解する。液状オレフィン重合体もまた、この潤滑剤の一部または全部であり得る。この潤滑剤では、Fischer-Tropsch 油が使用できる。代表的には、真空レジデュームから溶媒抽出し脱アスファルトした生成物として特徴付けられ、代表的には、100 で 28 ~ 36 センチストークスの動粘度を有するライトストックもまた、使用され得る。

#### 【0115】

本発明の潤滑剤はまた、清浄剤、分散剤、粘度調整剤、酸化防止剤、極圧添加剤（耐摩耗添加剤）、消泡剤、腐食防止剤などのような通常の添加剤を含有でき、それらは、潤滑剤分野で周知である。これらの添加剤は、通常の量で使用できる。

#### 【0116】

1 実施態様では、本発明の潤滑剤は、その水成分の凍結を防止する凍結防止剤を含有する。この凍結防止剤は、代表的には、アルコールである。例には、エチレングリコール、プロピレングリコール、メタノール、エタノール、グリセロールおよびそれらの 2 種以上の混合物が挙げられるが、これらに限定されない。この凍結防止剤は、代表的には、潤滑剤中に使用される水の凍結を防止するのに十分な濃度で、使用される。従って、この濃度は、この潤滑剤が保存または使用される温度に依存している。1 実施態様では、この濃度は、その水 - 燃料の重量に基づいて、約 20 重量 %までのレベル、1 実施態様では、約 0 . 1 ~ 約 20 重量 %のレベル、1 実施態様では、約 0 . 2 ~ 約 10 重量 %のレベルである。

#### 【0117】

以下の実施例に示されるように、潤滑油中の KOH のような水溶性塩基の使用は、油の温度が、水分が非常に急速に蒸発し得、そして水の総量が調合物（formulation）中の量よりも有意に低くなり得る 100 を越える場合、その塩基についての任意の有意な不安定性の問題を生じない。

#### 【0118】

船舶シリンダー潤滑剤は、潤滑性、酸化防止性、高温での洗浄力、および消費の間に形成される硫酸の中和を提供するために、2ストローク船舶エンジンを含む船舶エンジンにおいて使用される。慣用的な調合物は、酸の中和のために過剰にオーバーベース化清浄剤を使用する。以下の実施例は、水相中に溶解した KOH を使用する潤滑油の乳濁液中の水を記載する。KOH は広範に使用され、そして高額ではない塩基である。KOH は、消費の間に形成される酸を、過剰にオーバーベース化清浄剤よりもより効果的な方法で中和し得、これは船舶シリンダーの潤滑剤の有効性を改善し、そして調合物のコストを下げ得る。これら実施例はまた、油中の水乳濁液の調製のために使用される乳化剤を記載する。これらの乳化剤はまた、高温での洗浄力に寄与し得る。

#### 【0119】

##### （可溶性塩基の実施例）

約 20 % w / w の KOH 水溶液 (35 % KOH w / w) および約 80 % w / w の油調合物を含む油中の水乳濁液を調製した。この油調合物は、1 ~ 2 % w / w の乳化界面活性剤、約 2 % w / w の分散剤、約 3 % w / w の酸化防止剤、約 1 % w / w の脂肪族溶媒および 92 ~ 93 % w / w の SAE - 50 油を含有する。

10

20

30

40

50

## 【0120】

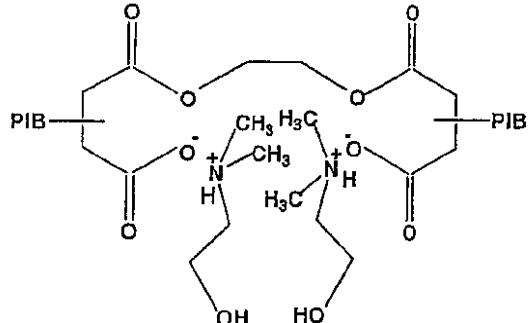
これらの乳化剤は、乳濁液の調製および保存安定性において重要な役割を果たす。これらの例を調製するために使用される2つの乳化剤のブレンドの第1の乳化剤は、P I B S A : E G : D M E A (ポリイソブテニル無水コハク酸：エチレングリコール：ジメチルエタノールアミン) - 2 : 1 : 2 (当量) であった。この乳化剤は、高分子量のポリイソブチレン鎖(約1500MW)および低HLBを有する。乳化剤2は、副乳化剤(c o - e m u l s i f i e r)である。H D S A : D E M A (ドデカヘキシレン無水コハク酸：ジメチルエタノールアミン) 1 : 1 (当量)。これは低分子量および高いHLBを有する。これら2つの乳化剤の構造を、以下に提示する。

## 【0121】

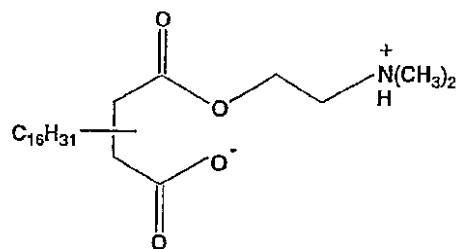
(水 / 船舶潤滑油の乳濁液の実験室製造で使用される乳化剤)

## 【0122】

## 【化11】



PIBSA:EG:DMEA  
(≈2:1:2 (当量))



HDSA:DMEA  
(=1:1 (当量))

これらの乳化剤を、乳化濃縮物により調合し得るか、またはS A E - 5 0油に直接溶解し得るかのいずれかである。水 / 船舶潤滑油乳濁液の調製には、他の乳化剤が使用し得る。この水 / 船舶潤滑油乳濁液はまた、一般的に、P I B S A : T E P A (ポリイソブテニル無水コハク酸 : テトラエチレンpentamin) - 3 : 1 (当量) のような分散剤、およびカルシウムドデシルフェネートスルフィドのような酸化防止剤を含有する。

## 【0123】

乳濁液組成物の例を、表1に示す。

## 【0124】

(表1: 水 / 船舶潤滑油乳濁液の例)

## 【0125】

10

20

30

【表1】

成分	脱イオン水ベースの 乳濁液	海水ベースの 乳濁液
	%W/W	%W/W
KOH	7.00	7.00
脱イオン水	13.00	0.00
合成海水	0.00	13.00
C9-C16 非芳香族化した 石油蒸留物	1.12	1.12
HDSA:DMEA	0.31	0.31
PIBSA:EG:DMEA	1.19	1.19
無水コハク酸(PIBSA)上にグラフト 化し、そしてさらに混合したテトラ エチレンpentamin(TEPA)と反応 させて、イミドを形成した、名義上 1000 MW のポリイソブチレン PIBSA:TEPA=3:1 (当量)分散剤	1.67	1.67
カルシウムドデシルフェネート スルフィド	2.74	2.74
SAE-50 油	72.97	72.97

10

20

(表2: 海水の組成 (ASTM D 665 - 98))

【0126】

【表2】

海水成分	(g/l)
NaCl	24.54
MgCl <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O	11.10
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.09
CaCl <sub>2</sub>	1.16
KCl	0.69
NaHCO <sub>3</sub>	0.20
KBr	0.10
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.03
SrCl <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O	0.04
NaF	0.003

30

35 g の KOH ペレットを 75 g の脱イオン水に溶解することによって、水酸化カリウム水溶液を調製する。この溶液は飽和ではない。合成海水 (ASTM D 665 - 98 のように調製した) を脱イオン水の代りに使用し得るが、その場合、この溶液は、この濃度の KOH で飽和になる。

【0127】

水 / 船舶潤滑油乳濁液を、 i ) 濃縮を介して (1つの溶媒および2つの乳化剤を含む) か、または ii ) 油中に溶解した溶媒および乳化剤を使用する方法を介してかのいずれかで調製し得る。出発サンプルを、濃縮を介して調製し、一方、その後のサンプルを、油中に溶解した溶媒および乳化剤を使用して調製した。

【0128】

i ) 乳化剤濃度を、2つの界面活性剤を適切な脂肪族溶媒と共に混合することによって調製した。次いで、この濃縮物を、分散剤および酸化防止剤を含む油と均一になるまで混合した。この濃縮物 + 油の混合物をビーカーに秤量し、これに KOH 溶液を添加した。次いで、この混合物を、高剪断デバイス (例えば、Silverson ミキサーまたは Turrax ミキサー) を使用して 3 ~ 6 分間剪断した。

40

50

## 【0129】

i i ) 乳化界面活性剤および脂肪族溶媒を、油、分散剤および酸化防止剤と混合して、油調合物を形成し得る。この油調合物を、ビーカーに秤量して、これに KOH 溶液を添加する。次いで、この混合物を高剪断デバイス（例えば、Silverson ミキサーまたは Turrax ミキサー（例えば、ローターステータ））を使用して、3~6 分間剪断する。

## 【0130】

## (乳濁液の安定性)

水／船舶潤滑油の乳濁液を、室温および 65°で保存し、そして長期にわたって水相および油相中への分離に対するこの乳濁液の安定性を評価した。安定性を、室温で 7 日後、65°で 7 日後、室温で 28 日後および 65°で 28 日後に評価した。乳濁液の安定性を、油、油乳濁液、バンドおよび水の % v/v 分離によって半定量的に調べた。分離した水相の存在を、特に有害であるとみなした。乳濁液の安定性の例を以下に示す。この乳濁液の評価を、室温および 65°で、7 日後および 28 日後に記録する。

10

20

30

40

## 【0131】

## (表 3 : 乳濁液の保存安定性)

## 【0132】

## 【表 3】

乳濁液	乳化界面活性剤 (乳濁液中の %w/w)	室温で 7 日後 (%v/v)				65°C で 7 日後 (%v/v)			
		油状物	オイル	バンド	水	油状物	オイル	バンド	水
脱イオン水で調製した乳濁液	1.50	0	0	0	0	1	2	2	0
合成海水で調製した乳濁液	1.50	1	0	0	0	2	0	18	0
		室温で 28 日後 (%v/v)				65°C で 28 日後 (%v/v)			
脱イオン水で調製した乳濁液	1.50	油状物	オイル	バンド	水	油状物	オイル	バンド	水
		0	2	1	0	2	4	2	0

油状物 = 油に富んだ相；油 = 清澄な油；バンド = 粗い乳濁液であって、乳濁液粒子の沈降より生じる。

## 【0133】

一連の試験を、水／船舶潤滑油乳濁液について実施し、それら乳濁液の高温での挙動および硫酸と接触した場合の挙動を評価した。

## 【0134】

## (高温での挙動)

実際に、慣用的な船舶シリンダー潤滑剤は、シリンダー壁に接触する場合に 100~300 の温度を受ける。高温での水／船舶潤滑油乳濁液の挙動を、図 4 に示す試験セルを使用して試験した。この試験セルは、Eurotherm を使用して、350 にまで加熱され得る、ヒーターのフィンガーからなる。ステンレス鋼のパネルをヒーターフィンガーに固定した。このパネルおよびヒーターフィンガーをガラスセルに設置した。試験する調合物を、蠕動ポンプに接続した小さなチューブで支援して加熱したパネル上に必要な比率で乗せた。

## 【0135】

水／船舶潤滑油乳濁液の挙動を、100、200 および 300 で試験し、そして標準の船舶シリンダー潤滑油のこれらの温度での挙動と比較した（表 7 を参照のこと）。

50

## 【0136】

表4は、水／船舶潤滑油乳濁液および標準的な油について実施した高温試験の結果を表す。試験前後の乳濁液のTBN（試験セルのパン（sump）中に蓄積する物質）を決定した。試験後の乳濁液のTBNは、試験前の乳濁液のTBNよりも高く、このことは、これら乳濁液が（水の損失により）濃縮され、そして乳濁液中に存在するKOHは試験パネルに対して沈着しなかったことを示唆する。

## 【0137】

（表4：高温試験の結果）

## 【0138】

## 【表4】

サンプル	試験温度 (°C)	$\Delta m^*(g)$	TBN	
			試験前	試験後
DI 乳濁液	100	0.0006	63.0	64.6
SW 乳濁液	100	0	64.6	65.5
標準	100	0	69.9	69.9
DI 乳濁液	200	0.0097	63.0	70.2
SW 乳濁液	200	0.0253	64.6	69.5
標準	200	0.0002	69.9	69.9
DI 乳濁液	300	0.0460	63.0	73.2
SW 乳濁液	300	0.0468	64.6	69.8
標準	300	0.0019	69.9	70.1

略号：DI = 脱イオン水； SW = 合成海水

\*  $m = \text{熱試験前のパネル重量} - \text{熱試験後のパネル質量}$

（硫酸の中和）

硫酸の中和における、水／潤滑油乳濁液の有効性を、2つの方法を使用して試験した：ビーカーでの中和および高温での中和。後者は、図4に示される方法と同一の試験セルを使用した。

## 【0139】

（ビーカーでの中和）

75.15 g の水／潤滑油乳濁液をビーカーに秤量した。次いで、2.25 g の硫酸（96% w/w）をこのビーカーに添加した。この混合物を、24000 rpmに設定した高剪断Turraxミキサーを使用して5分間剪断した。この水／潤滑油乳濁液のTBNを、試験の前後に測定した。この試験を、表7に記載される標準的な船舶シリンダー潤滑剤を使用して繰り返した。表5は、ビーカーでの中和試験の結果を示す。硫酸の中和における水／潤滑油乳濁液の有効性は、硫酸の中和における標準的な油の有効性に匹敵することを観察し得る。

## 【0140】

（表5：ビーカー中和試験の結果）

## 【0141】

10

20

30

40

【表5】

サンプル	TBN		中和速度*
	試験前	試験後	
DI 乳濁液	64.5	33.3	6.3
標準	70.4	37.6	6.6

略号 : D I = 脱イオン水

$$\text{中和速度} = \frac{dc_{KOH}}{dt} = \frac{dTBN}{dt}$$

(高温での中和)

10

図4に示される試験設定を、高温での硫酸の中和における水／潤滑油乳濁液の有効性を評価するために使用した。このパネルを100℃に加熱した。この温度に達すると直ちに、水／潤滑油乳濁液の流動を、1.67 ml/minで注入口1を通って出発させた。この乳濁液がパネルを覆うと、硫酸の流れを0.05 ml/minで注入口2を通して出発させた。水／潤滑油乳濁液を、蠕動ポンプに接続した1mmの口径サイズのチューブを通して乗せ、一方、酸をシリングポンプの支援で、微細なニードル(21G × 35 mm)を通して乗せた。この実験を200℃で繰り返した。標準的な油もまた100℃および200℃で評価した。これらの試験の結果を表6に記載する：

(表6：高温での中和試験)

20

【0142】

【表6】

サンプル	試験温度 (°C)	TBN	
		試験前	試験後
DI 乳濁液	100	64.9	63.8
標準的な油	100	71.1	69.3
DI 乳濁液	200	65.2	47.7
標準的な油	200	71.1	58.0

この試験の狙いは、潤滑油が、高温の金属シリンダー壁の表面上で燃焼中に形成される硫酸と遭遇する実際の状況を模倣することであった。表6からの結果は、乳濁液または標準的な油による硫酸の中和が100℃で最小になることを例示する。200℃では、乳濁液および標準的な油は、部分的に硫酸を中和した。

30

【0143】

水／潤滑油乳濁液に対して実施した試験は、これらの乳濁液中に存在するKOHが、高温のシリンダー壁上に沈着せず、そして燃焼の間に形成された硫酸を中和することを示した。これらの結果は、標準的な船舶油潤滑剤に対して実施された比較研究を踏まえている。

【0144】

(ボルネス(Bolnes)エンジン試験)

40

ボルネスはター・ボチャージャーの付いた、3シリンダーの2ストロークの低速船舶ディーゼルエンジンである。ボルネスエンジン試験は、72時間にわたって3つの異なるシリンダー油の同時試験を可能とする。標準的試験において、各々のシリンダーの潤滑剤を、エンジンの各々のシリンダーにおいて順番に試験する。いくつかのパラメーターを、この試験において評価／測定する。最も重要なパラメーターは、清浄度の評価、ピストンリングの磨耗、シリンダーライナーの磨耗およびシリンダードレイン油サンプルの分析である。ピストンリングの溝、ランド、およびスカート、ならびに掃除用ポートの目詰まりは、清浄度に関係する。リングの重量損失を、ピストンリングの磨耗の測定として記録する。シリンダードレイン油サンプルを、TBN、TAN、ICP/AES、KV100について分析する。

50

## 【0145】

乳濁液潤滑剤を、ボルネスエンジン試験において試験した。これは、1つの潤滑剤／シリンダーのみを使用した（72時間の試験）。シリンダー1は、100%処理率で乳濁液潤滑剤を使用し、シリンダー2は標準的な船舶シリンダー潤滑剤を使用し、そしてシリンダー3は125%処理率で乳濁液潤滑剤を使用した。125%処理率で乳濁液潤滑剤を試験する理由は、標準的な潤滑剤と乳濁液潤滑剤との間のより正当な比較を可能にするためであった。乳濁液潤滑剤は、80% w/wの油相から構成され、従って、100%処理率では、これは標準的な船舶シリンダー潤滑剤よりも少ない油を送達する。しかし、125%処理率では、乳濁液潤滑剤は100%の油を送達し、これによって、乳濁液潤滑剤と標準的船舶シリンダー潤滑剤との間のより正当な比較をもたらす。試験した乳濁液および標準的船舶シリンダー潤滑剤の比較を、表7に示す。

10

## 【0146】

## 【表7】

表7:ボルネスエンジン試験において試験された潤滑油

成分	「標準的な」乳濁液潤滑油 (%w/w)	従来型のマリンシリンダー潤滑油	「過処理」乳濁液潤滑油 (%w/w)
KOH	7.00	-	5.6
脱イオン水	13.00	-	14.4
石油溶媒	1.12	-	0.90
HDSA:DMEA	0.31	-	0.25
PIBSA:EG:DMEA	1.19	-	0.94
PIBSA:TEPA	1.67	-	1.34
デシルフェネートスルフ イド	2.74	-	2.19
従来型の添加剤 パッケージ	-	20.75	-
ESSO 600SN	36.49	57.06	37.19
ESSO 150 BRIGHTSTOCK	36.49	22.19	37.19
シリンダー番号	1	2	3
ボルネスエンジンにおける 処理率(%)	100	100	125
上記の処理率で送達され たTBN(mg KOH/g)	70	70	70

\*CAS#64742-48-9 25°Cにおいて粘度2 および 沸点185°C

20

30

40

## (ドレイン油サンプルの解析)

8つのドレイン油サンプル（燃焼室からの過剰の油を示す）を、試験の実行の間（0時および4時間後、8時間後、24時間後、36時間後、48時間後、60時間後、72時間後に）回収した。これらのサンプルを、TBN解析、TAN解析およびICP/AES解析に供した。これらの解析の結果は、燃焼の間に形成される硫酸の中和および腐食性摩耗についての情報を与えた。

## 【0147】

図1および2は、シリンダー1～3から回収された油サンプル中の、TBNおよびTANにおける時間の変化を示す。残りの（ボルネスエンジンにおいて燃やされた）重燃料に存在する硫黄は、この燃料の燃焼の間に酸化され、種々の酸性生成物を形成する。乳濁液潤滑油または標準的なマリンシリンダー潤滑油（mci）中に存在する塩基は、硫黄酸化の生成物と反応したので、TBNは、TBNが平衡に至るまで減少した。この平衡は、乳濁液潤滑油を使用したシリンダーからのドレイン油において約36時間後に達成され、そして

50

標準的な m c l を使用しシリンダーからのドレイン油において、約 60 時間後に到達された。このことは、標準的な m c l によるよりも乳濁潤滑油によって、硫黄酸化生成物のより効率的な中和が達成されることを示し得る。ドレイン油サンプルの T A N は、それが平衡に到達するまで時間の経過とともに増加した。この平衡は、乳濁潤滑油を使用したシリンダー内で約 36 時間後に達成され、標準的な m c l を使用したシリンダー内で約 60 時間後に達成された。

#### 【 0 1 4 8 】

ボルネスエンジンの運転中に回収された全てのドレイン油サンプルを、 I C P / A E S により解析した。燃料の燃焼中に形成された硫黄酸化生成物は、ライナーまたはピストンの金属を「攻撃」し得、そして腐食性摩耗を生じ得、故に、鉄生成物、銅生成物、ニッケル生成物、クロム生成物、鉛生成物の形成を生じ得、そしてドレイン油の解析によって検出され得る。図 3 は、シリンダー 1 ~ シリンダー 3 から回収されたドレイン油サンプル中に存在する鉄含量を示す。シリンダー 1 およびシリンダー 3 から回収されたドレイン油サンプルの鉄含量が、 24 時間の間に上昇し、そしてその時間の後、鉄含量は、プラトーに到達したことが観察され得る。シリンダー 2 から回収されたドレイン油サンプルの解析は、鉄含量が時間の経過とともに増加し、全試験期間中にプラトーに到達しなかったことを示した。

#### 【 0 1 4 9 】

表 8 は、 0 時および試験の最後におけるドレイン油サンプルの摩耗金属含量を要約する。シリンダー 2 からのドレイン油サンプルは、シリンダー 1 およびシリンダー 3 からのドレイン油サンプルよりも多い鉄、銅、ニッケルおよびクロムを含有した。これらの結果は、乳濁潤滑油が、標準的な m c l ほどにはシリンダー成分の腐食性摩耗を起こさないことを示唆する。

#### 【 0 1 5 0 】

#### 【 表 8 】

表8: ドレイン油のICP/AES解析—摩耗金属含量

金属含量 (ppm)	シリンダー 1		シリンダー 2		シリンダー 3	
	0 時間	72 時間	0 時間	72 時間	0 時間	72 時間
Fe	1	1694	7	3145	1	1152
Cu	0	93	0	124	0	36
Ni	1	76	1	93	1	64
Cr	0	7	0	10	0	7
Pb	0	3	0	2	0	0
潤滑油の型	「標準的な」乳濁液 潤滑乳濁液		標準的な mcl		「過処理」乳濁液 潤滑乳濁液	

#### ( エンジン部品定格および測定 )

この節は、試験後のボルネスエンジン部品の評価および測定を要約することを意味される。

#### 【 0 1 5 1 】

#### ( ピストン定格 )

表 9 は、ピストン定格の結果を示す。概して、ピストン定格は、標準的な m c l からの性能と同等かまたはいくつかの場合はそれよりもよい、乳濁潤滑油からの性能を示す。

#### 【 0 1 5 2 】

10

20

30

40

50

【表9】

表9: ボルネスエンジン 試験結果、ピストン定格

定格	ピストン1	ピストン2	ピストン3	コメント/観察
ピストングルーブ カーボン (平均 メリット)	6.43	6.22	6.46	概して、ピストン定格は、標準的なマリンシリンダー潤滑油からの性能と同等の乳濁潤滑油からの性能を示す。
ピストンランドカーボ ン (平均メリット)	5.25	5.49	5.56	
/ピストングルーブ カーボンフィル(%)	35.73	37.80	35.40	
ピストンリングステイツ ク (メリット)	9.88	10.00	10.00	
ピストンリング重量 減少 (平均グラム)	4.540	4.758	3.988	ピストン1および3のリングにおいて、ピストン2のリングよりも少ないピストンリング重量損傷が認められた。「過処理」乳濁潤滑油は、「標準的な」マリノックスより良く、「標準的な」マリノックスは、標準的なm c lより良い。
リング腐食 (記述的)	微量— 軽度の 腐食	軽い腐食	微量の 腐食	ピストン2において、ピストン1および3よりも多いリング上面腐食が認められた。「過処理」乳濁潤滑油は、リングの上面の最少の腐食を誘導した。
スカーフィング (記述的)	微量— 軽度	微量	微量	ピストン1において、ピストン2およびピストン3よりもわずかに多いスカーフィングが認められた。

10

20

30

## (シリンダー定格)

表10は、ライナーおよびエAINレットポートプロッケージの定格を示す。概して、乳濁潤滑油は、標準的なm c lよりもよく機能した。乳濁潤滑油は、クイル(quill)堆積物およびエAINレットポート堆積物を生じず、そしてライナーにおいて標準的なm c lより少ない堆積物を形成した。腐食は、標準的なm c lで運転されたシリンダーのライナーにおいて認められ、そしてこれは、乳濁潤滑油で運転されたシリンダーのライナーにおいて認められなかった。

40

【0153】

【表10】

表10: シリンダー定格

定格	シリンダー 1	シリンダー 2	シリンダー 3	コメント/観察
ライナーの直径の増加 (平均 - mm)	0.034	0.062	0.030	シリンダー1および3において、シリンダー2よりも少ない平均ライナー直径の増加が認められた—乳濁潤滑油は、標準的なmclよりも小さい堆積物を形成した。
ライナーの状態 (目に見えるホーニング線 / 研磨された表面 - %)	5/95	10/90	5/95	ライナー1および3の表面は、シリンダー2のライナーほどには可視でないホーニング線およびより研磨された表面を有することが明らかになった—乳濁潤滑油乳濁液は、標準的なmclよりもわずかに荒い摩耗を生じた。
ライナーの状態 (記述的)	暗褐色から黒塗色の領域	暗褐色から黒塗色の小さな領域がある、全体にわたって微量の腐食	暗褐色から黒塗色の領域	シリンダー2のライナーは、微量の腐食を示す。これは、シリンダー1および3のライナーにおいて観察されなかった—乳濁潤滑油は、標準的なmclより少ない腐食摩耗を生じた。
エAINレットポート プロッケージ (記述的)	なし	微量	なし	標準的なmclは、エAINレットポートの微量のプロッケージを生じた。—これは、乳濁潤滑油乳濁液を使用したシリンダー1および3において観察されなかった。
ファイアランド堆積物 (記述的)	主に除去された	主に黒色	微量の剥離	乳濁潤滑油は、微量のファイアランド堆積物のみを生じ、一方、標準的なmclは、黒色の堆積物を生じた。
クイル堆積物 (記述的)	なし	微量-軽度	なし	乳濁潤滑油は、クイル堆積物を生じなかつた。

10

20

30

## (ボルネス試験定格および解析の要約)

要約すると、乳濁潤滑油は、ピストンリンググループカーボン、ピストンリングランドカーボン、ピストンリング重量減少、腐食性摩耗、ライナーの直径の増大、ファイアーランド堆積物およびクイル堆積物、ならびにエAINレットプロッケージについての試験において標準的なマリンシリンダー潤滑油よりも改善された特性を生じた。乳濁潤滑油は、リングスティックおよび粘着性摩耗について同等の特性を生じた。酸の中和の必要性に依存して、この開示の乳濁潤滑油での処理率は、標準的なマリンシリンダー潤滑油での処理率よりも低くあり得る。さらに、乳濁潤滑油は、標準的なマリンシリンダー潤滑油と適合性があり、そして最適の特性を得るためにコストを減らすために混合され得る。

## 【0154】

40

## (固体塩基を使用する実施例)

$\text{Ca(OH)}_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgO}/\text{NaOH}$ および $\text{Mg(OH)}_2$ のような固体塩基を水相に懸濁した。次いで、分散物を、潤滑油に分散した。これらの塩基を用いて作製された乳濁液(分散物)の相分離に対する安定性を、研究した。ボルネスエンジン試験における $\text{Ca(OH)}_2$ および $\text{MgO}/\text{NaOH}$ 乳濁液の性能もまた詳述する。

## 【0155】

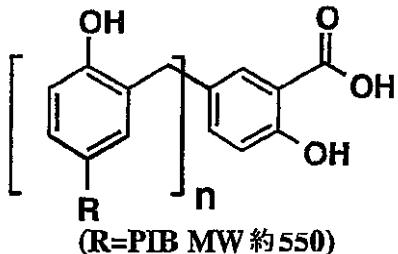
50

以下の実施例に記載の油中水形乳濁液中の水は、水中20%w/w塩基懸濁液および80%w/w油处方物を含む。この油处方物は、1~2%w/wの乳化清浄剤、約2%w/wの分散剤、約3%w/wの抗酸化清浄剤および93~94%w/wのSAE-50油を含む。使用した乳化剤は、下に示す潜在的な代替的であるかまたは補助的な高HLDシリ

キサレン乳化剤：

【0156】

【化12】



10

とともに、可溶性塩基について先に示され、そして記載される低いHLB PIBSA : EG : DMEA 乳化剤および高いHLB HDSA : DMEA 乳化剤を含む。

【0157】

ここでRは、数平均分子量がおよそ550のポリイソブチレンオリゴマーであり、そしてnは、1と10との間の値、より望ましくは1と4との間の値である。これらのサリキサレンまたはそれらの金属塩、サリキサレートは、より一般的には、清浄剤といわれ、そして本出願において清浄剤として記載されるが、これらは、乳化剤または界面活性剤としても作用し得る。これらの型の化合物は、一般に米国特許第6,200,936号（直鎖サリキサレンおよび環状サリキサレンならびにそれらの金属塩、サリキサレートの両方を作製する工程についての教示に関して本明細書中に参考として援用される）において教示される。

20

【0158】

$\text{Ca(OH)}_2$ を、水中の細かい懸濁液として購入した。 $\text{CaCO}_3$ は、細かい粒状 $\text{CaCO}_3$ （塩基）を水に添加することにより、インサイチュで調製した。1例では、処方のコストを減らすために、 $\text{MgO}$ をまた、 $\text{NaOH}$ 溶液に懸濁した。これらの塩基を、最終乳濁液において60~70TB<sub>N</sub>を送達するような量で分散させた。より高いTB<sub>N</sub>またはより低いTB<sub>N</sub>もまた、水に溶解される塩基の量それに応じて変えることにより得られ得る。

30

【0159】

乳化濃縮物は、溶解された塩基生成物について先に記載されたように、2つの清浄剤を均一になるまで混合することによって調製され得る。次いで、この濃縮物を油と混合する。この油は、分散剤および抗酸化剤を含む。この濃縮物+油混合物を、塩基懸濁液を加えたビーカー内で秤量する。次いで、この混合物を、SilversonまたはTurraxミキサーのような高剪断デバイスを使用して、3~6分間剪断する。

40

【0160】

乳化清浄剤は、油処方物を形成させるために、油、分散剤および抗酸化剤と混合され得る。この油処方物を、塩基懸濁液を加えたビーカー内で秤量する。次いで、この混合物を、SilversonまたはTurraxミキサーのような高度の剪断デバイスを使用して、3~6分間剪断する。

【0161】

（乳濁液安定性）

水/船舶潤滑油乳濁液を、時間の経過に伴うそれらの安定性を評価するために、室温および60°で保存する。安定性を、室温で7日後、60°で7日後および室温で28日後に評価する。乳濁液安定性を、油、油性乳濁液、バンドおよび水の%v/v分離によって半定量的に評価する。水の存在は、特に有害であると考えられる。乳濁液安定性の例を表11に示す。

【0162】

【表11】

表11: 固体塩基についての乳濁液保存安定性

乳化された 塩基の型	乳化界面活性剤 (乳濁液中の%w/w)	室温で7日 (%v/v)			60°Cで7日 (%v/v)			室温で28日 (%v/v)					
		油	油性	バンド	水	油	油性	バンド	水	油	油性	バンド	水
Ca(OH) <sub>2</sub>	1.40	2	-	-	-	3	-	1	-	3	-	1	-
CaCO <sub>3</sub>	1.50	-	1	1	-	3	-	2	-	-	2	2	-
MgO/NaOH = 1/1 (A)	1.50	-	1	1	-	2	1	2	-	1	2	1	-
MgO/NaOH = 2/1	1.50	-	-	-	-	2	1	2	-	-	2	1	-

乳濁液のうちの2つのCa(OH)<sub>2</sub>乳濁液およびMgO/NaOH乳濁液が、ボルネスエンジン試験においてマリンシリンダー潤滑油として試験した。

Ca(OH)<sub>2</sub>乳濁液は、水中18wt. % Ca(OH)<sub>2</sub>の既製の懸濁液を使用した。

MgO/NaOH乳濁液は、NaOH水溶液中のMgOの懸濁液を使用した。

この懸濁液を、乳濁液の調製の直前に、内部的に調製された。

表12は、この試験のために作製された乳濁液の組成を詳述する。

10

(表12: ボルネスエンジン試験において試験した乳濁液潤滑剤)

【0163】

【表12】

20

成分	Ca(OH) <sub>2</sub> 乳濁液 (%w/w)	MgO/NaOH乳濁液 (%w/w)
水中の(Ca(OH) <sub>2</sub> )懸濁物	20.00	-
MgO	-	1.55
水中のNaOH	-	0.77
脱イオン水	-	17.68
直鎖 サリキサレン乳化剤 n=1-4 および R=ポリイソブチレン MW 550	0.42	0.42
PIBSA:EG:DMEA 乳化剤	0.98	0.98
コハク酸無水物上にグラフトされさらに 混合テトラエチレンペニタミン(TEPA) と反応してイミドを形成した、公称1000 MWのポリイソブチレン(PIBSA)	1.38	1.38
PIBSA:TEPA=3:1 (当量) 分散剤		
カルシウムドデシルフェネートスルフィド	2.26	2.26
ESSO 600N	43.07	43.07
ESSO 150BS	31.90	31.90
ボルネスエンジンにおける処理率 (%)	121.6	121.6
上記処理率で送達されたTBN (mgKOH/g)	70	70

30

(Ca(OH)<sub>2</sub>乳濁液)

40

油相(Ca(OH)<sub>2</sub>乳濁液およびMgO/NaOH乳濁液の両方について同じ)を、乳化する前に、サリキサレン乳化剤、PIBSA:EG:DMEA乳化剤、分散剤、およびカルシウムドデシルフェネートスルフィドを、基油ESSO 600Nおよび150BSと混合することによって調製した。水中のCa(OH)<sub>2</sub>を、使用前に、保存ビンを穏やかに数回反転することによってホモジネートした。60kgの乳濁液を、以下の方法で調製した: 80%w/w油相を、大きな容器中に秤量し、その後、20%w/wの油相を秤量した。Silversonミキサー(ローターステーター型)を、油相を水相で剪断するために、乳濁液が形成されるまで20分間使用した。この乳濁液の粒径を、透過光顕微鏡(倍率400×)により評価した。これは、十分な剪断がこのシステム中に入って、水中のCa(OH)<sub>2</sub>懸濁物を油相中に乳化したことを見た方法であった。この目的

50

は、小さい粒子を含む乳濁液を得ることであった。なぜなら、沈降などのプロセスは、乳濁液粒子が小さくかつその乳濁液が試験期間全体の間安定でなければならない場合には、かなり遅いからである。乳濁液粒子の大部分が  $1 \mu\text{m}$  よりも小さかったが、 $20 \mu\text{m}$ 、 $30 \mu\text{m}$  の粒子もまた検出された。従って、この乳濁液をさらに 20 分間剪断することを決定した。これらのさらに 20 分間の剪断の後、この乳濁液を再試験した。この乳濁液粒子は、第 2 回の剪断によってかなり減少した（大部分がミクロン未満であった）が、 $3 \mu\text{m}$  ~  $5 \mu\text{m}$  の範囲の粒子もまた、着目された。もはや剪断は必要ないと決定し、この乳濁液をボルネスエンジン中に直接使用した。

## 【0164】

(MgO / NaOH 乳濁液)

MgO / NaOH 乳濁液は、Ca(OH)<sub>2</sub> 乳濁液と同じ油相を使用した。水相について、NaOH を、脱イオン水と混合して、溶液を形成した。その後、このNaOH 溶液を、MgO 粉末と混合した。60 kg の乳濁液を、Ca(OH)<sub>2</sub> 乳濁液と同じように調製したが、水中の Ca(OH)<sub>2</sub> 懸濁物を、MgO / NaOH 水相に置き換えた。Silverson ミキサーを、乳濁液が形成されるまでこの油相を水相で剪断するために、20 分間使用した。この乳濁液の粒径を、顕微鏡下で評価した。乳濁液粒子 >  $10 \mu\text{m}$  を検出した。従って、この乳濁液をさらに 20 分間剪断することを決定した。これらのさらに 20 分間の剪断の後、この乳濁液を再試験して、ほとんどミクロン未満であり、約  $2 \mu\text{m}$  もまた存在することを見出した。もはや剪断は必要ないと決定し、この乳濁液を、ボルネスエンジン中に直接使用した。

10

20

30

## 【0165】

このエンジンの最初の作動の後、垂直方向のスクラッチが、シリンダーのライナー上で着目された。これは、MgO / NaOH 乳濁液を使用した。これらのスクラッチは、クイルからファイアーランドまで通った。この時、スクラッチは、MgO 粒子により引き起こされる磨耗の結果であると解釈された。この乳濁液中で使用される MgO の等級を、より微細な等級に変更して<sup>1</sup>、この MgO 粒径がこの問題の原因であるか否かを確認することを決定した。さらに 30 kg の MgO / NaOH 乳濁液のバッチを調製し、3 回目のエンジンの作動において使用した。このバッチは、第 1 の MgO / NaOH 乳濁液と同様に調製した：Silverson ミキサーによる 20 分間の剪断、20 分間の休止、そしてさらに 20 分間の剪断であった。このプロセスは、100% ミクロン未満の粒子を含む乳濁液を生じた。（最初の 2 回の作動で使用した MgO は、三様式の粒径分布を有し、いくつかの粒子は、 $100 \mu\text{m}$  程度であった。3 回目の作動は、より微細な等級の MgO を使用した。この MgO は、一様式の粒径分布を有し、最大の粒子は、 $15 \mu\text{m}$  の範囲内であった。）。

30

## 【0166】

ボルネス試験のために作製した両方の乳濁液を、これらの乳濁液の安定性に関する情報をより多く得るために、室温および 60° にて貯蔵した。表 13 は、油 + 油状物の分離およびパンディングに関する乳濁液の安定性を示す。

40

## 【0167】

(表 13 : Ca(OH)<sub>2</sub> 乳濁液および MgO / NaOH 乳濁液の貯蔵安定性)

## 【0168】

## 【表 13】

乳濁液	28日後の室温での安定性(%v/v)				28日後の 60°C での安定性(%v/v)			
	油	油状物	バンド	水	油	油状物	バンド	水
Ca(OH) <sub>2</sub>	2	-	1	-	4	2	3	-
第1の MgO/NaOH	2	-	1	-	7	-	5	-
第2の MgO/NaOH	-	2	1	-	5	-	3	-

50

## (標準的シリンダー潤滑剤)

表14は、ボルネスエンジン試験において標準物として使用したシリンダー潤滑剤の組成を示す。この標準物は、船舶用シリンダー潤滑剤として非常に高性能であるため選択された。従って、これらの乳濁液を、高性能潤滑剤と比較した。

## 【0169】

(表14:ボルネスエンジン試験において試験した標準的船舶用シリンダー潤滑剤)

## 【0170】

## 【表14】

成分	標準船舶用シリンダー潤滑剤 (%w/w)
LZ9296 Lubrizol Corp. からの 船舶用 ディーゼル用の市販の添加剤 パッケージ	20.75
ESSO 600N	57.06
ESSO 150BS	22.19
ボルネスエンジンにおける 処理率(%)	100
上記の処理率で送達されたTBN (mgKOH/g)	70

10

20

## (5.2.試験の説明および計画)

ボルネスは、以前に記載されたように、ターボチャージャー付の2ストローク3シリンダーの低速船舶用ディーゼルエンジンである。各72時間作動した後、潤滑剤を、シリンダー間で交換し、それらの潤滑剤を、このエンジンの各シリンダー中で交互に試験する。各72時間作動した後、ピストンをシリンダーから取り出し、清浄化し、そして評価する。

## 【0171】

表15は、ボルネスエンジンにおける各潤滑剤の試験の順序を、処理率と一緒に概説する。

## 【0172】

(表15:潤滑剤および処理率の試験の順序)

30

## 【0173】

## 【表15】

作動数	Ca(OH) <sub>2</sub> 乳濁液	MgO/NaOH 乳濁液	標準船舶用 潤滑油
1	シリンダー 1 121.6 % 処理率	シリンダー 2 121.6 % 処理率	シリンダー 3 100 % 処理率
	シリンダー 2 121.6 % 処理率	シリンダー 3 121.6 % 処理率	シリンダー 1 100 % 処理率
3	シリンダー 3 121.6 % 処理率	シリンダー 1 121.6 % 処理率	シリンダー 2 100 % 処理率

40

両方の乳濁液を、エンジン中で121.6%の処理率にて使用した。両方の乳濁液を、80%w/wの油相から構成され、従って、100%処理率では、これらの乳濁液は、標準的船舶用シリンダー潤滑剤よりも少ない油を送達する。しかし、121.6%の処理率では、これらの乳濁液は、約97%の油を送達し、それにより、潤滑剤乳濁液と標準的船舶用シリンダー潤滑剤との間のより公正な比較を可能にする。

## 【0174】

ドレイン油サンプルを、エンジンの作動中12時間間隔で採取し、そしてTBN、TA  
N、およびICP/AESについて分析した。平均を、3つすべての作動から得、そして以下の節において考察する。

50

## 【0175】

この節は、3つのボルネスエンジン作動の平均結果を分析する。潤滑剤乳濁液の平均性能を、燃焼の間に形成される酸を中和する効率（ドレイン油のTAN分析およびTB<sub>N</sub>分析）、腐食に対する保護（ドレイン油の磨耗金属分析）およびエンジン定格に関して、標準潤滑剤の平均性能と比較した。

## 【0176】

図5、図6、および図7は、Ca(OH)<sub>2</sub>乳濁液、MgO/NaOH乳濁液および標準潤滑剤からのドレイン油中のTB<sub>N</sub>およびTANにおける平均変化を示す。Ca(OH)<sub>2</sub>乳濁液からのドレイン油中のTB<sub>N</sub>は、標準潤滑剤およびMgO/NaOH乳濁液からのドレイン油中よりもわずかに遅く平衡に達した。このことは、Ca(OH)<sub>2</sub>乳濁液によるTB<sub>N</sub>除去のより良好な「遅延」を示す。平均して、ドレイン油中のTANは、72時間の作動の間に平衡に達しなかったようである。しかし、Ca(OH)<sub>2</sub>乳濁液からのドレイン油は、その期間のほとんどの間最低のTANを有し、最低の最終TANを有する。このことは、Ca(OH)<sub>2</sub>乳濁液が、他の2つの潤滑剤よりも良好な中和能力を有することを示す。最終TAN値は、MgO/NaOH乳濁液について、標準潤滑剤についてと同様であった。

## 【0177】

TB<sub>N</sub>に対するTANの過剰は、Ca(OH)<sub>2</sub>乳濁液および標準潤滑剤を使用したシリンダー中で約30時間後に、そしてMgO/NaOH乳濁液を使用したシリンダー中では約14時間後に、始まった。このことは、MgO/NaOH乳濁液の中和能力が、Ca(OH)<sub>2</sub>乳濁液および標準潤滑剤よりも乏しいことを示唆する。他の説明は、その中和機構が、カルシウム基剤は、マグネシウム基剤とは異なることであり得る。

## 【0178】

期間中のドレイン油の鉄含量の変化が、図8に示される。

## 【0179】

ドレイン油の鉄含量は、最初の約36時間の間、標準潤滑剤からのドレイン油において最低であった。この時間の後、鉄含量は、Ca(OH)<sub>2</sub>乳濁液のドレイン油において最低であり、そしてこの鉄含量はまた、これらのドレイン油において平衡に達した。MgO/NaOH乳濁液のドレイン油においても平衡に達したようであった。72時間後、鉄含量は、Ca(OH)<sub>2</sub>乳濁液において最低であり、それにMgO/NaOH乳濁液が続き、標準物が、最高の鉄含量を有した。

## 【0180】

ドレイン油中の他の磨耗金属含量の平均が、表16にまとめられている。Ca(OH)<sub>2</sub>乳濁液において作動したシリンダーからのドレイン油は、最小レベルの磨耗金属含量を有した。このことは、Ca(OH)<sub>2</sub>乳濁液の優れた性能を強調する。MgO/NaOH乳濁液は、ドレイン油の磨耗金属含量において標準物と同様であった。

## 【0181】

（表16：ドレイン油／平均結果のICP/AES分析 - 磨耗金属含量）

## 【0182】

## 【表16】

金属 含量 (ppm)	Ca(OH) <sub>2</sub> 乳濁液		MgO/NaOH 乳濁液		標準潤滑剤	
	0 時間	72 時間	0 時間	72 時間	0 時間	72 時間
Fe	6	5855	4	8330	6	8631
Cu	0	59	0	89	0	96
Ni	1	96	0	99	0	137
Cr	0	18	0	24	0	24
Pb	2	1	1	2	0	2

ドレイン油中の高いFeレベル、エンジンの高い磨耗率、および多量のクイル沈着物およびポート沈着物が、このボルネス試験において検出された。すべての油（標準物を含む

10

20

30

40

50

)は、等しく影響を受けた。従って、これは、潤滑剤に関連することではないようである。この試験の間のシリンダー温度は、以前のボルネス試験において測定された温度と同様であった。この異常な高摩耗率および沈着物について可能な原因は、ディーゼル燃料であり得る。

#### 【0183】

(ピストンおよびシリンダーの評価)

平均を取り得るピストンおよびシリンダーの評価が、表18中に詳細に記載されている。

#### 【0184】

(表18:ピストンおよびシリンダーの評価 / 平均の結果)

10

#### 【0185】

#### 【表17】

評価	$\text{Ca(OH)}_2$ 乳濁液	$\text{MgO}/\text{NaOH}$ 乳濁液	標準潤滑剤
ピストン溝炭素 (利点の評価)	6.95	5.55	5.54
ピストンランド炭素 (利点の評価)	4.87	4.11	4.32
ピストンリング重量損失(g)	12.45	15.96	11.30
リング腐食(記述)	軽度	軽度 - 中程度	軽度 - 中程度
ライナーの研磨(%)	4.3	5.0	5.7
クイル沈着物	1	11	42
ポート遮断	0.7	2.0	6.7

$\text{Ca(OH)}_2$  乳濁液は、他の2つの潤滑剤よりも高い溝(groove)評価およびランド評価(より良好な性能)(すなわち、少ない溝沈着物およびランド沈着物)を有した。ピストンリングの重量の損失は、標準物よりもわずかに高かった(わずかに悪かった)が、 $\text{MgO}/\text{NaOH}$  乳濁液よりも低かった。ボア(bore)研磨は、標準物よりもわずかに低かった。 $\text{Ca(OH)}_2$  乳濁液は、クイル沈着物およびポート沈着物を防ぐことにおいて、顕著な性能を有した(顕著に良好であった)。

#### 【0186】

30

$\text{MgO}/\text{NaOH}$  乳濁液を用いると、ピストンの溝沈着物およびランド(land)評価沈着物は、標準物と同様であった。ピストンリングの重量の損失は、標準物および $\text{Ca(OH)}_2$  乳濁液よりも高かった。ライナーの研磨は、標準物と同様であった。クイル沈着物およびポート沈着物は、標準物よりもかなり低かった。

#### 【0187】

ボルネスエンジン試験の結果は、非常に心強く、 $\text{Ca(OH)}_2$  乳濁液の高い性能の証明であった。 $\text{MgO}/\text{NaOH}$  乳濁液もまた、良好な性能を有し、ほとんどの点で、標準物と同様であった。

#### 【0188】

40

水を組み込んだ燃料を用いて観察される $\text{NO}_x$ の減少に基いて、船舶用乳濁液潤滑剤中の水は、シリンダー中の燃焼温度をわずかに低下させ、それにより、エンジンの $\text{NO}_x$ 排出を低下させることができ、理解される。 $\text{NO}_x$ の減少量は、乳濁液潤滑剤とともに注入した水の総量により決定される。

#### 【0189】

本発明は、その好ましい実施形態に関して説明されてきたが、その種々の改変が、本明細書を読むと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発明は、添付の特許請求の範囲内にあるその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。

#### 【0190】

上記に言及された文献各々は、本明細書中に参考として援用される。実施例または明示

50

的に他のように示されない場合を除いて、材料の量、反応条件、分子量、炭素原子数などを特定するこの説明中のすべての数量は、用語「約」により修飾されていると理解されるべきである。他のように示されない限り、本明細書中に言及される各化学物質または組成物は、市販の等級の物質であり、市販の等級中に存在すると通常理解されるアイソマー、副産物、誘導体、および他のそのような物質を含み得ると、解釈されるべきである。しかし、各化学成分の量は、他のように示されない限り、市販の物質中に通常存在し得るすべての溶媒または希釀油を除いて示される。本明細書中に記載の量、範囲、および比の上限および下限は、独立して組み合わされ得ることが、理解されるべきである。他の要素についての範囲とは独立して本発明の要素のほとんどについて範囲が示されるが、本発明により好み実施形態において、本発明の要素は、種々の組み合わせで本発明の各要素についての種々の（多彩な）望ましい範囲または好み範囲と組み合わされる。本明細書中で使用される場合、表現「本質的に～からなる」とは、考慮される組成物の基礎的特徴および新規な特徴に実質的影響しない物質を含めることを許容する。

10

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【0191】

【図1】図1は、同じ機関の3つの異なるシリンダーについて時間の関数として、船舶ディーゼル機関におけるドレイン油の総塩基数のプロットである。

【図2】図2は、ドレイン油の総酸数のプロットである。

【図3】図3は、時間の関数としてのFe含有量のプロットである。

【図4】図4は、ホット・バーおよび油についての高温中和化試験のための機器の図である。

20

【図5】図5は、塩基の固体分散を溶解した塩基の換わりに試用したこと�除いて、1～3と同じプロットである。

【図6】図6は、塩基の固体分散を溶解した塩基の換わりに試用したこと除外して、1～3と同じプロットである。

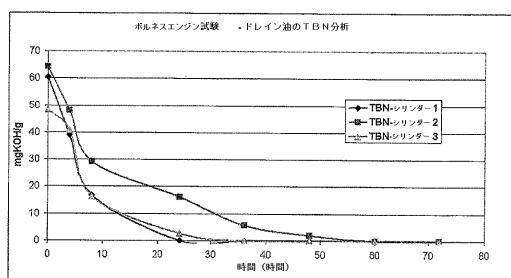
【図7】図7は、塩基の固体分散を溶解した塩基の換わりに試用したこと除外して、1～3と同じプロットである。

【図8】図8は、塩基の固体分散を溶解した塩基の換わりに試用したこと除外して、1～3と同じプロットである。

## 【図1】

Figure 1: ドレイン油の分析

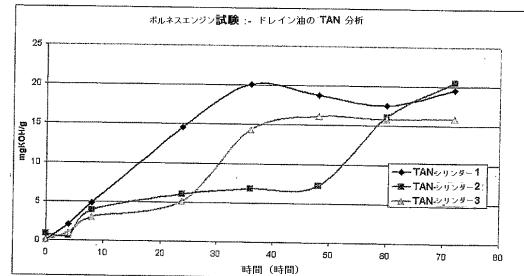
- TBN



## 【図2】

Figure 2: ドレイン油の分析 - TAN

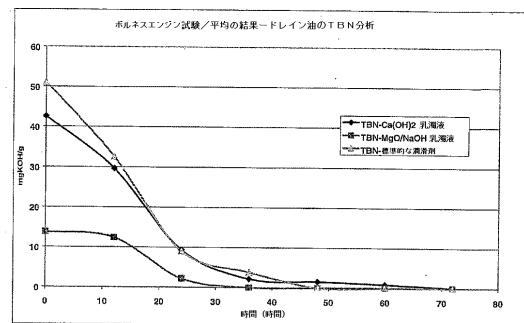
-



## 【図5】

Figure 5: ドレイン油の分析／平均の結果

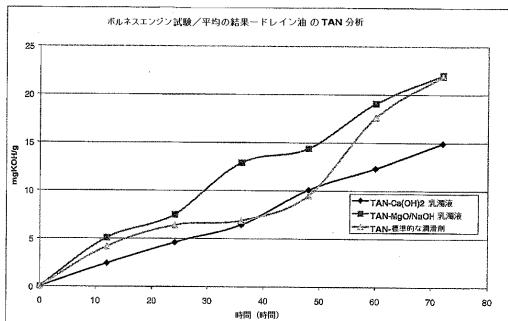
- TBN



## 【図6】

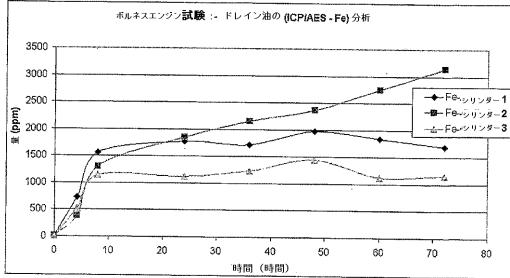
Figure 6: ドレイン油の分析／平均の結果

- TAN



## 【図3】

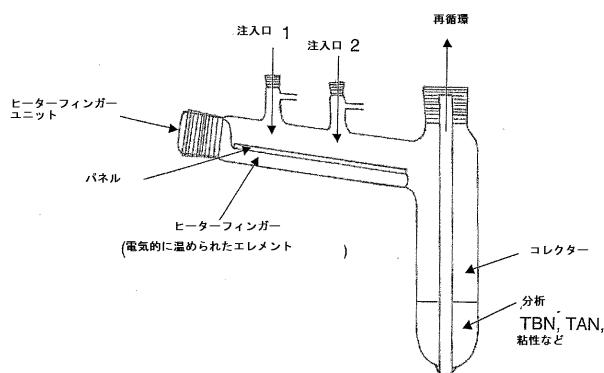
Figure 3: ドレイン油の ICP/AES 分析 - Fe



## 【図4】

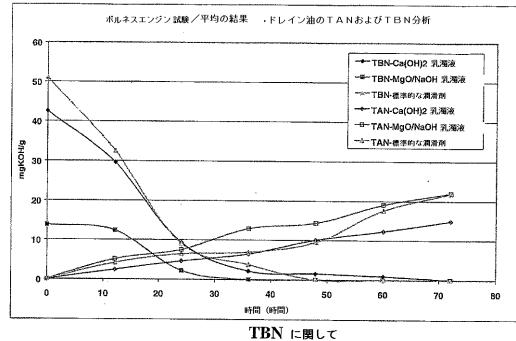
Figure 4: 高温度および中和化試験セル

潤滑剤ガラス試験セル



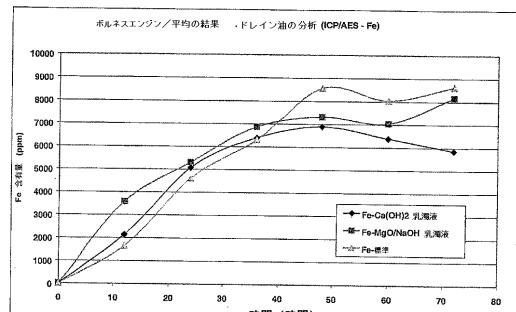
## 【図7】

Figure 7: ドレイン油の分析／平均の結果 - 過剰な TAN



## 【図8】

Figure 8: ドレイン油の ICP/AES 分析 / - Fe



**【手続補正書】**

【提出日】平成16年3月16日(2004.3.16)

**【手続補正1】**

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

**【補正の内容】**

【特許請求の範囲】

**【請求項1】**

潤滑剤であって、該潤滑剤は、以下：

a) 主要量の潤滑粘度の油、

b) 油中水形乳濁液を形成し得る少なくとも1つの乳化剤であって、該乳化剤は、ヒドロカルビル置換カルボキシリル化剤に由来し、該アシリル化剤のヒドロカルビル部分は、約50～500の炭素原子を有する、乳化剤、

c) 必要に応じて、油不溶性溶媒または溶媒ブレンド、および

d) 水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化リチウムまたは水酸化アルミニウム；炭酸カリウムもしくは炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウムもしくは炭酸水素ナトリウム、炭酸カルシウムもしくはカルシウム炭酸水素塩、炭酸マグネシウムもしくはマグネシウム炭酸水素塩、または炭酸リチウムもしくは炭酸水素リチウム；C1-C5有機酸のカリウム塩、C1-C5有機酸のナトリウム塩、C1-C5有機酸のカルシウム塩、C1-C5有機酸のマグネシウム塩、またはC1-C5有機酸のリチウム塩；酸化マグネシウム；アンモニア；アミン；部分的に中和されたアミン、炭酸ゲアニジン；尿素；あるいは点火の際にアンモニアを発生する他の有機窒素化合物、あるいはこれらの組み合わせの形態の塩基、

を含有し、ここで該塩基は、少なくとも1TB<sub>N</sub>で該潤滑剤に寄与し、少なくとも10重量%の該塩基は、油不溶性溶媒中で不溶性であり、そして該不溶性塩基は、アルミニウム塩基、アルカリ塩基またはアルカリ土類塩基が、油相内で、乳化剤の存在下で、酸とインサイチュで化学反応することによって形成された(オーバーベース化)として特徴付けられるのではなく、前もって形成された化合物として添加され、そしてここで該塩基は、ホウ酸化合物ではない、潤滑剤。

**【請求項2】**

前記塩基は、5ナノメートル～100ミクロンの光散乱による数平均粒径を有して分散相中に存在する、請求項1に記載の潤滑剤。

**【請求項3】**

前記油不溶性溶媒は水を含有し、そして該水は、該溶媒と前記塩基とを合わせた重量の約2重量%～約50重量%である、請求項1に記載の潤滑剤。

**【請求項4】**

少なくとも30(mg KOH/gの単位で報告される)のTB<sub>N</sub>を有し、そして前記塩基は、5ナノメートル～100ミクロンの光散乱による数平均粒径を有して分散相中に存在する、請求項1に記載の潤滑剤。

**【請求項5】**

少なくとも50(mg KOH/gの単位で報告される)のTB<sub>N</sub>を有する、請求項4に記載の潤滑剤。

**【請求項6】**

前記TB<sub>N</sub>値の少なくとも50%は、前記溶媒中に分散された前記不溶性塩基に起因する、請求項1に記載の潤滑剤。

**【請求項7】**

前記不溶性塩基は、カルシウムまたはマグネシウムの酸化物、水酸化物、または炭酸塩を含む、請求項1に記載の潤滑剤。

**【請求項8】**

少なくとも1つの従来の潤滑油分散剤ならびに少なくとも1つの従来の潤滑油清浄剤および/または抗酸化剤をさらに含有する、請求項1に記載の潤滑剤。

【請求項9】

前記潤滑剤は、内燃機関の輪領域または燃焼領域に注入されるように設計された潤滑剤である、請求項1に記載の潤滑剤。

【請求項10】

前記潤滑剤は、少なくとも40のTBNを用いて、高イオウ含量の燃料に関連する酸性の反応生成物を中和するように設計される、請求項9に記載の潤滑剤。

【請求項11】

内燃機関における潤滑剤であって、該潤滑剤は、以下：

- a) 約50重量%～約99重量%の1つ以上の潤滑粘度の油、
- b) 50重量%までの油不溶性溶媒、
- c) 油中水形乳濁液を形成し得る約0.5重量%～約15重量%の乳化剤、および
- d) 約0.5重量%～約30重量%の、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化リチウムまたは水酸化アルミニウム；炭酸カリウムもしくは炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウムもしくは炭酸水素ナトリウム、炭酸カルシウムもしくはカルシウム炭酸水素塩、炭酸マグネシウムもしくはマグネシウム炭酸水素塩、または炭酸リチウムもしくは炭酸水素リチウム；C1-C5有機酸のカリウム塩、C1-C5有機酸のナトリウム塩、C1-C5有機酸のカルシウム塩、C1-C5有機酸のマグネシウム塩、またはC1-C5有機酸のリチウム塩；酸化マグネシウム；アンモニア；アミン、部分的に中和されたアミン、尿素；炭酸グアニジン、あるいは点火の際にアンモニアを発生する他の有機窒素化合物、あるいはこれらの組み合わせの形態の塩基、を含有し、

ここで該塩基は、少なくとも1TBNで該潤滑剤に寄与し、少なくとも10重量%の該塩基は、該油不溶性溶媒中で不溶性であり、そして該塩基は、アルミニウム塩基、アルカリ塩基またはアルカリ土類塩基が、油相内で、乳化剤の存在下で、酸とインサイチュで化学反応することによって形成された(オーバーベース化)として特徴付けられるのではなく、前もって形成された化合物として添加され、そしてここで該塩基は、ホウ酸化合物ではなく、ここで、必要に応じて、該塩基の不溶性部分は、該油不溶性溶媒中に分散され、ブレンドされた溶媒塩基を形成し、次いで、該ブレンドされた溶媒塩基は、前記潤滑粘度の油中に分散される、潤滑剤。

【請求項12】

内燃機関の燃焼室の表面の少なくとも一部を潤滑する方法であって、該方法は、以下：分散性粒子状塩基添加物から該燃焼室に、少なくとも10のTBNを有する潤滑油を添加する工程、

該燃焼室に燃料を添加する工程、および

該燃焼室で該燃料を燃焼する工程、

を包含し、改良として、該TBNのうちの少なくとも10モル%の塩基を、分散性粒子状塩基として組込む工程を包含し、該塩基は、油不溶性溶媒中に分散され、次いで、ヒドロカルビル置換アシリ化剤に由来する乳化剤を使用して、乳化相として該潤滑油中に分散され、その該ヒドロカルビル部分は、約50～500の炭素原子を有し、その結果、該潤滑油のTBNは、該分散性粒子状塩基を組込む前より、mg KOH / 油のgとして表されるTBNスケールにおいて少なくとも10単位高く、ここで該塩基は、油相内で、乳化剤の存在下で、アルミニウム塩基、アルカリ塩基またはアルカリ土類塩基と、酸とのインサイチュ化学反応によって形成される(オーバーベース化)のではなく、前もって形成された化合物として添加される、方法。

【請求項13】

請求項12に記載の方法であって、ここで前記塩基は、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化リチウムまたは水酸化アルミニウム；炭酸カリウムもしくは炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウムもしくは炭酸水素ナトリウム

、炭酸カルシウムもしくはカルシウム炭酸水素塩、炭酸マグネシウムもしくはマグネシウム炭酸水素塩、または炭酸リチウムもしくは炭酸水素リチウム；C 1 - C 5 有機酸のカリウム塩、C 1 - C 5 有機酸のナトリウム塩、C 1 - C 5 有機酸のカルシウム塩、C 1 - C 5 有機酸のマグネシウム塩、またはC 1 - C 5 有機酸のリチウム塩；酸化マグネシウム；炭酸グアニジン；アンモニア；尿素；あるいは、これらの組み合わせから選択され、ここで該塩基は、分散相に添加された場合、5 ナノメートル～100 ミクロンの光散乱による数平均粒径を有する、方法。

#### 【請求項 14】

前記潤滑油のTBNは、前記分散性粒子状塩基を、前記油不溶性溶媒中に組込むことによつて、少なくとも約30単位増加する、請求項12に記載の方法。

#### 【請求項 15】

前記油不溶性溶媒中の分散性粒子状塩基は、MgO、Mg(OH)<sub>2</sub>、NaOH、Ca(OH)<sub>2</sub>、KOH、炭酸グアニジン、LiOHまたはCaCO<sub>3</sub>、あるいはこれらのブレンドを含む、請求項12に記載の方法。

#### 【請求項 16】

前記燃焼室に添加された前記潤滑油は、約5重量%～約30重量%の水および約5重量%～約30重量%の前記塩基を含有する、請求項12に記載の方法。

#### 【請求項 17】

前記内燃機関は、船舶ディーゼルエンジンであり、そして前記燃料は、前記燃焼室中で酸性の反応生成物を生成する、約0.1重量%から約4.5重量%の硫黄含量を有し、請求項12に記載の方法。

#### 【請求項 18】

全塩基数が少なくとも1である潤滑剤を形成するためのプロセスであつて、該プロセスは、以下：

a) 塩基の一部を油不溶性溶媒に分散する工程、  
 b) 該塩基および該油不溶性溶媒を潤滑油に添加する工程、  
 c) 該油不溶性溶媒および該塩基を、該潤滑油中で乳化する工程、  
 を包含し、ここで該塩基は、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化リチウムまたは水酸化アルミニウム；炭酸カリウムもしくは炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウムもしくは炭酸水素ナトリウム、炭酸カルシウムもしくはカルシウム炭酸水素塩、炭酸マグネシウムもしくはマグネシウム炭酸水素塩、または炭酸リチウムもしくは炭酸水素リチウム；C 1 - C 5 有機酸のカリウム塩、C 1 - C 5 有機酸のナトリウム塩、C 1 - C 5 有機酸のカルシウム塩、C 1 - C 5 有機酸のマグネシウム塩、またはC 1 - C 5 有機酸のリチウム塩；酸化マグネシウム；炭酸グアニジン；アンモニア；アミン、部分的に中和されたアミン、尿素；あるいは、点火の際にアンモニアを発生する他の有機窒素化合物、あるいは、これらの組み合わせを含み、ここで該塩基は、前記潤滑剤のTBNに対して少なくとも1mg KOH/g寄与し、そしてここで、該塩基は、アルミニウム塩基、アルカリ塩基またはアルカリ土類塩基を、乳化剤の存在下で、酸と反応させることによつて、インサイチュで油相内で形成される（オーバーベース化）ではなく、予め形成された化合物として添加され、そしてここで該塩基は、ホウ酸塩ではない、プロセス。

#### 【請求項 19】

前記油不溶性溶媒が水である、請求項18に記載のプロセス。

#### 【請求項 20】

内燃機関を潤滑する方法であつて、該方法は、以下：

少なくとも1mg KOH/gのTBNを有する潤滑油をエンジンの潤滑剤再循環システムに添加する工程、

燃料を燃焼室に添加する工程、および

該燃料を該燃料室中で燃焼する工程、

を包含し、改良として、水分散性塩基を、乳化相としての前記潤滑油に取り込むことを包

含し、該水分散性塩基は、油不溶性溶媒中に溶解または分散されており、該油不溶性溶媒は、C1～C5一価アルコールもしくは多価アルコール、C2～C5エーテル、および/または水を含み、その結果、該潤滑油のTBNは、該水溶性塩基または水分散性塩基を取り込む前より、mg KOH / 油のgとして表されたTBNスケールにおいて少なくとも1単位高く、そしてここで、該塩基は、乳化剤の存在下、油相中における、アルミニウム塩基、アルカリ塩基またはアルカリ土類塩基と酸との間のインサイチュでの化学反応によって形成される（オーバーベース化）のではなく、予め形成された化合物として添加され、そしてここで該塩基は、ホウ酸塩ではない、方法。

#### 【請求項21】

潤滑剤であって、該潤滑剤は、以下：

- a) 主要量の潤滑粘度の油、および
- b) 少なくとも40mg KOH / gの全塩基数(TBN)の潤滑剤を与えるのに十分な塩基、
- c) 約0.1重量%～約4重量%の1つ以上の無灰分散剤(PIB含有またはPIB非含有)
- d) 約0.1重量%～約20重量%の1つ以上の清浄剤、および
- e) 必要に応じて、1つ以上の耐摩耗添加剤または1つ以上の抗酸化剤、  
を含有し、ここで全塩基数の少なくとも20%は、予め形成された化合物として添加された塩基によって寄与され、該塩基は、油相内で、乳化剤の存在下で、アルミニウム塩基、アルカリ塩基またはアルカリ土類塩基と酸とをインサイチュで化学反応させることによって形成された（オーバーベース化）塩基として特徴付けられる塩基以外のものであり、そしてここで該全塩基数の少なくとも20%は、ホウ酸化合物ではない塩基によって提供される、潤滑剤。

#### 【請求項22】

前記清浄剤が、硫化アルキルフェネートまたは非硫化アルキルフェネート、アルキルスルホネート、サリチレート、サリキサレート、またはこれらの混合物である、請求項21に記載の潤滑剤。

#### 【請求項23】

前記耐摩耗添加剤が、ZDTPまたは他の亜鉛含有化合物もしくはリン含有化合物、ホウ酸化分散剤、または他のホウ素含有化合物である、請求項21に記載の潤滑剤。

#### 【請求項24】

前記抗酸化剤が、アミン化合物、フェノール化合物、硫化オレフィン化合物である、請求項21に記載の潤滑剤。

#### 【請求項25】

請求項21に記載の潤滑剤であって、ここで前記塩基は、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化リチウムまたは水酸化アルミニウム；炭酸カリウムもしくは炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウムもしくは炭酸水素ナトリウム、炭酸カルシウムもしくはカルシウム炭酸水素塩、炭酸マグネシウムもしくはマグネシウム炭酸水素塩、または炭酸リチウムもしくは炭酸水素リチウム；C1～C5有機酸のカリウム塩、C1～C5有機酸のナトリウム塩、C1～C5有機酸のカルシウム塩、C1～C5有機酸のマグネシウム塩、またはC1～C5有機酸のリチウム塩；酸化マグネシウム；アンモニア；アミン；部分的に中和されたアミン、炭酸ガニジン；尿素；あるいは点火の際にアンモニアを発生する他の有機窒素化合物、あるいはこれらの組み合わせ、の形態である、潤滑剤。

#### 【請求項26】

船舶ディーゼルエンジンのピストンを潤滑するための請求項21の潤滑剤を使用する方法。

#### 【請求項27】

前記塩基は、少なくとも10重量%が粒子状形態である、請求項26に記載の方法。

#### 【請求項28】

前記全塩基数の少なくとも 60 %は、オーバーベース化された清浄剤以外の塩基によって提供される、請求項 2 1 に記載の潤滑剤。

【請求項 2 9】

前記全塩基数の少なくとも 70 %は、オーバーベース化された清浄剤以外の塩基によって提供される、請求項 2 1 に記載の潤滑剤。

【請求項 3 0】

2 サイクル船舶ディーゼルエンジンのための潤滑剤であって、該潤滑剤は、40 mg KOH / g を超える全塩基数 (TBN) を有し、該潤滑剤は、以下：

- a ) 主要量の潤滑粘度の油、
- b ) 塩基性度源、ならびに
- c ) 最終の潤滑剤に 30 mg KOH / g を超えないで寄与する添加剤パッケージ、を含有し、該塩基性度源は、該 TBN に対して、少なくとも 10 mg KOH / g 寄与し、該塩基性度源は、従来のオーバーベース化清浄剤以外 であり、そして該塩基性源は、該油中で可溶性形態または分散性形態で均一に存在する、潤滑剤。

【請求項 3 1】

前記可溶性形態または分散性形態が、油溶性形態、油分散性形態、水溶性形態、水分散性形態、または油不溶性溶媒に可溶性の形態である、請求項 3 0 に記載の潤滑剤。

【請求項 3 2】

請求項 3 0 に記載の潤滑剤であって、ここで c は、以下：

- 1 ) 全 0 . 1 重量 % ~ 1 0 重量 % の 1 つ以上の従来の清浄剤、
- 2 ) 全 0 . 1 重量 % ~ 5 重量 % の 1 つ以上の分散剤または乳化剤、
- 3 ) 必要に応じて、全 0 . 0 1 重量 % ~ 5 重量 % の 1 つ以上の耐摩耗添加剤、および
- 4 ) 必要に応じて、全 0 . 1 重量 % ~ 5 重量 % の 1 つ以上の抗酸化剤を含み、該 1 つ以上の従来の清浄剤は、各々 200 mg KOH / g を超えない TBN を有し、ここで該重量 % は、該潤滑剤の重量に基づく、潤滑剤。

【請求項 3 3】

前記塩基性度源は、カルシウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウム、リチウムまたはこれらの混合物から選択される金属を含む、請求項 3 0 に記載の潤滑剤。

【請求項 3 4】

前記潤滑剤の TBN は、40 ~ 100 mg KOH / g の範囲内である、請求項 3 0 に記載の潤滑剤。

【請求項 3 5】

前記潤滑剤の全 TBN の 50 % 以下は、従来のオーバーベース化清浄剤に由来する、請求項 3 2 に記載の潤滑剤。

【請求項 3 6】

従来のオーバーベース化清浄剤は、前記潤滑剤に 20 mg KOH / g を超えずに寄与する、請求項 3 2 に記載の潤滑剤。

【請求項 3 7】

耐摩耗添加剤を全く含まない、請求項 3 2 に記載の潤滑剤。

【請求項 3 8】

補充の抗酸化剤を全く含まない、請求項 3 2 に記載の潤滑剤。

【請求項 3 9】

前記塩基性源は、油分散性塩基 を含む、請求項 3 0 に記載の潤滑剤。

【請求項 4 0】

前記油分散性塩基が、水酸化物、炭酸塩、またはカルシウム酸化物もしくはマグネシウム酸化物である、請求項 3 9 に記載の潤滑剤。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internatinal Application No
PCT/US 02/20750

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
IPC 7 C10M141/02 C10M141/06 C10M173/00 // (C10M141/02, 125:00, 125:10, 129:12, 125:14, 129:06, 129:08, 129:16, 129:93, 129:95, 133:08), (C10M141/06, 125:00, 125:10, 125:14, 129:06, 129:08, 129:16, 133:52), According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C10M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 800 895 A (SOCONY MOBIL OIL CO INC) 3 September 1958 (1958-09-03)	20-26, 28-30, 37-51, 53
A	page 1, line 10 - line 34  page 1, line 75 - page 2, line 5 page 2, line 50 - line 91 claims; examples ---	1-10, 17-19  -/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the International filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"B" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report 10.08.03	
30 June 2003		
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 6618 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Dötterl, E	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/US 02/20750

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 133:56, C10N20:06, 30:04, 40:25, 40:26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>GB 868 893 A (TAIYO KAKO KABUSHIKI KAISHA) 25 May 1961 (1961-05-25)</p> <p>page 1, line 10-34 page 21, line 27 -page 3, line 28 claims; examples</p> <p>---</p> <p>-/-</p>	<p>1,2,4-6, 8-17,19, 26, 28-30, 37-42, 46-50, 52,53</p>

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

30 June 2003

Date of mailing of the International search report

0 P. C. 03

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.O. Box 5000  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-5016

Authorized officer

Dötterl, E

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/US 02/20750

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category <sup>a</sup>	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 944 023 A (KOLARIK IVAN S) 5 July 1960 (1960-07-05)  column 1, line 15 - line 35 column 2, line 25 -column 3, line 42 column 4, line 1 - line 14 claims; example 1 ---	1-6, 8-11, 13-17, 19-44, 46-53
X	US 3 342 733 A (ROBBINS MAX L ET AL) 19 September 1967 (1967-09-19)  the whole document ---	1-11,13, 14,18, 19, 26-50,53
X	US 3 269 946 A (WIESE HERBERT F) 30 August 1966 (1966-08-30) examples 25,26 ---	1,10
X	US 2 975 132 A (FERM RICHARD L) 14 March 1961 (1961-03-14) ---	26, 28-44, 46-49, 51-53
A	the whole document ---	1-10, 17-19
A	EP 0 584 711 A (HOECHST AG) 2 March 1994 (1994-03-02) page 3, line 30 -page 5, line 26 examples ---	1-53
A	US 3 981 813 A (DEN HERDER MARVIN J ET AL) 21 September 1976 (1976-09-21) column 2, line 18 -column 5, line 5 ---	1-53
X	GB 827 531 A (RECH S PURFINA S A LAB DE) 3 February 1960 (1960-02-03) ---	11,13, 14,26, 30-35, 37,46
A	page 1, line 65 -page 2, line 95 ---	1-10, 17-19
A	US 3 281 356 A (COLEMAN LESTER E) 25 October 1966 (1966-10-25) column 2, line 18 -column 5, line 5 ---	1-53
	-/-	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte  
al Application No  
PCT/US 02/20750

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 676 925 A (LINDSTROM EDDIE G ET AL) 27 April 1954 (1954-04-27)  column 6, line 20 - line 52 column 2, line 7 -column 4, line 7 example IV claims 1-7,13 ---	1,5,6,8, 10,11, 13,14, 16,17, 19,38, 39, 45-48, 50,53
X	US 2 865 857 A (WALKER JAMES H) 23 December 1958 (1958-12-23)  examples 1,3-5 column 3, line 47 -column 4, line 31 column 4, line 57 -column 5, line 62 ---	1,5-11, 13,14, 17,19, 26, 28-30, 37-39, 43-45, 47-50,53
X	US 3 206 399 A (DAVIS ROBERT H ET AL) 14 September 1965 (1965-09-14)  the whole document ---	1,5, 8-10, 26-36
X	US 3 361 669 A (DER ZIJDEN MARTINUS J VAN ET AL) 2 January 1968 (1968-01-02)  column 2, line 41 -column 3, line 55 claims; examples ---	1,6, 8-10,26, 28-30, 33-37
X	US 5 756 432 A (CHIVE AGNES ET AL) 26 May 1998 (1998-05-26) claim 15; examples ---	1,5,6, 26,37
A	EP 0 839 894 A (IDEMITSU KOSAN CO) 6 May 1998 (1998-05-06) the whole document ---	1-53
A	US 3 378 494 A (BERGER JERRY E) 16 April 1968 (1968-04-16) the whole document -----	1-53

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In international application No.  
PCT/US 02/20750

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
  
  
2.  Claims Nos.: Because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:  
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210
  
  
  
3.  Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
  
  
  
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
  
  
  
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
  
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

## Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

**FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210****Continuation of Box I.2**

The subject-matter of present claims 1-10 and 17-19 relates to an extremely large number of possible compositions.

Since the emulsifier is not specified in the claims, support within the meaning of Article 6 PCT and disclosure within the meaning of Article 5 PCT is to be found, for only a very small proportion of the products claimed. In the present case, the claims so lack support, and the application so lacks disclosure, that a meaningful search over the whole of the claimed scope is impossible. Citations 1-7 are only given as examples to show that compositions according to claims 1 and 8 are well known. They do not represent the result of a complete search.

Furthermore, the expression "other organic nitrogen compound, which generates ammonia on ignition" used in claims 1, 10 and 17, includes so many options that a lack of clarity and conciseness within the meaning of Article 6 PCT arises to such an extent as to render a meaningful search impossible.

Furthermore, the expression wherein "at least 10 % of said base is insoluble in the oil insoluble solvent" is considered to lead to a lack of clarity within the meaning of Article 6 PCT. This parameter is unclear since the solvent is optional and it also can be fulfilled for every solvent-base combination, dependent on the type and amount of solvent and base used. Moreover, it is impossible to compare this parameter with what is set out in the prior art.

The lack of clarity is such as to render a meaningful complete search impossible.

Consequently, the search has been carried out for those parts of the application which do appear to be clear, concise, supported and disclosed namely the composition prepared in the examples and closely related homologous compositions:

=> comprising as a base the hydroxides, carbonates, bicarbonates, MgO, ammonia, amines, guanidine carbonate and urea as claimed in claims 1, 10 and 17, (not: organic nitrogen compounds which generate ammonia on ignition) and interpreting the feature "at least 10% of base are insoluble in the solvent" as meaning that the base is not or not completely dissolved in the oil-insoluble solvent.

=> comprising as an emulsifier hydrocarbyl substituted carboxylic acid acylating agents reacted with an amine or ammonia and hydrocarbyl substituted salixareres, as disclosed in the examples and in the description, p. 9, l. 24-29 and p. 17, l. 18 - p. 18, l. 15.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims, relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure.

**FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210**

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

**1. Claims: 1-10, 17-19**

Lubricating composition comprising

- a major amount of a lubricating oil,
- at least one emulsifier for forming a w/o emulsion,
- a base in the form of K-, Na-, Ca-, Mg- or Li- hydroxide, carbonate, bicarbonate or salts of C1-C5 organic acid, Al-hydroxide, magnesium oxide, ammonia, amine, partially neutralised amine, guanidine carbonate, urea or an other organic nitrogen compound which generates ammonia on ignition;

wherein

the base contributes at least 1 mg KOH/g to the TBN of the lubricant,  
at least 10 % of the base is insoluble in the solvent and  
the base is added as a preformed chemical compound

and

a method of lubricating at least some of the surfaces of the combustion chamber of an internal combustion engine with this lubricant and process for forming it.

**2. Claims: 20-25**

Lubricating composition comprising

- a major amount of a lubricating oil,
- a base in an amount to impart a TBN  $\geq$  40 mg KOH/g,
- 0.1 - 4% wt ashless dispersant,
- 0.1 - 20% wt detergents;

wherein

at least 20 % of the TBN of the composition is contributed by a base added as a preformed chemical compound  
which is not a borate compound

and a method of using the lubricant to lubricate the pistons of a marine diesel engine.

**3. Claims: 26-37**

Lubricating composition having a TBN $\geq$  40 comprising

- a major amount of a lubricating oil,
- a base other than conventional overbased detergents contributing at least 10 mg KOH/g to the TBN and being present in a soluble or dispersible form in said oil,
- an additive package.

International Application No. PCT/US 02 /20750

## FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

## 4. Claims: 38-45,47-53

Lubricating composition comprising

- a major amount of a lubricating oil,
- at least one emulsifier for forming a w/o emulsion,
- water or other oil insoluble solvents,
- a base in the form of K-, Na-, Ca-, Mg- or Li- hydroxide, carbonate, bicarbonate or salt of C1-C5 organic acids, Al-hydroxide, magnesium oxide, ammonia, amine, partially neutralised amine, guanidine carbonate, urea or another organic nitrogen compound which generates ammonia on ignition;

wherein

the base is dissolved or dispersed in the water or oil insoluble solvent and the so formed blended base is then emulsified in the lubricant resulting in a lubricant having TBN >=10

and method of lubricating at least some of the surfaces of a combustion engine with this lubricant and process for forming it.

## 5. Claim : 46

Lubricating composition comprising

- 50-94% of a lubricating oil,
- 0.5-15% of an emulsifier for forming a w/o emulsion,
- 5-15% water or oil-insoluble solvent,
- 0.5-30% of a base in the form of K-, Na-, Ca-, Mg- or Li-hydroxide, carbonate, bicarbonate or salt of C1-C5 organic acids, Al-hydroxide, magnesium oxide, ammonia, amine, partially neutralised amine, guanidine carbonate, urea or another organic nitrogen compound which generates ammonia on ignition;

wherein the base is dissolved or dispersed in the water or oil insoluble solvent and the so formed blended base is then dispersed in the lubricant resulting in a lubricant having a TBN of >= 20.

## 6. Claims: 11-16

Method of lubricating at least some of the parts of an internal combustion engine by using a lubricating oil having a TBN >=10 from dispersible particulate bases,

wherein at least 10 mole% of the base as a dispersible particulate base is dispersed in an oil-insoluble solvent and then dispersed in the lubricating composition and

International Application No. PCT/US 02/20750

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

wherein this particulate base emulsion imparts 10 mg KOH /g  
to the TBN of the composition

and wherein said base is added as a preformed chemical  
compound.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern	al Application No
PCT/US 02/20750	

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
GB 800895	A	03-09-1958	FR FR	70723 E 1148215 A		10-07-1959 05-12-1957
GB 868893	A	25-05-1961	NONE			
US 2944023	A	05-07-1960	NONE			
US 3342733	A	19-09-1967	NONE			
US 3269946	A	30-08-1966	US DE DE FR FR GB GB	3255108 A 1270723 B 1291436 B 1337544 A 1399009 A 1059847 A 1009197 A		07-06-1966 20-06-1968 27-03-1969 13-09-1963 14-05-1965 22-02-1967 10-11-1965
US 2975132	A	14-03-1961	NONE			
EP 0584711	A	02-03-1994	CA CZ DE EP JP SG SK	2104505 A1 9301723 A3 59308091 D1 0584711 A1 6206853 A 49890 A1 89493 A3		23-02-1994 16-03-1994 12-03-1998 02-03-1994 26-07-1994 15-06-1998 11-05-1994
US 3981813	A	21-09-1976	NONE			
GB 827531	A	03-02-1960	BE DE FR NL NL	555022 A 1242782 B 1166330 A 90470 C 204598 A		22-06-1967 05-11-1958
US 3281356	A	25-10-1966	DE FR GB	1296729 B 1399820 A 1059848 A		04-06-1969 21-05-1965 22-02-1967
US 2676925	A	27-04-1954	BE DE GB NL	505425 A 1002491 B 718714 A 82973 C		17-11-1954
US 2865857	A	23-12-1958	NONE			
US 3206399	A	14-09-1965	BE DE DK FR GB NL NL SE US	619604 A 1263960 B 106349 C 1332783 A 1017441 A 132709 C 280245 A 307998 B 3182020 A		21-03-1968 23-01-1967 19-07-1963 19-01-1966 27-01-1969 04-05-1965
US 3361669	A	02-01-1968	NL BE	6404814 A 663107 A		01-11-1965 27-10-1965

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 02/20750

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 3361669	A		DE 1594579 A1 FR 1440881 A GB 1061242 A JP 49039484 B NO 122544 B	03-06-1971 03-06-1966 08-03-1967 25-10-1974 12-07-1971
US 5756432	A	26-05-1998	FR 2722117 A1 CA 2153300 A1 DE 69516217 D1 DE 69516217 T2 EP 0691395 A1 ES 2147269 T3 JP 8048519 A US 5985805 A	12-01-1996 07-01-1996 18-05-2000 04-01-2001 10-01-1996 01-09-2000 20-02-1996 16-11-1999
EP 0839894	A	06-05-1998	EP 0839894 A1 JP 10183153 A SG 55446 A1 US 6376434 B1	06-05-1998 14-07-1998 21-12-1998 23-04-2002
US 3378494	A	16-04-1968	BE 667937 A CH 482010 A DE 1594591 A1 DK 127732 B FR 1442155 A GB 1053356 A NL 6510167 A SE 127732 B SE 325360 B	07-02-1966 30-11-1969 03-06-1971 24-12-1973 10-06-1966 08-02-1966 24-12-1973 29-06-1970

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
C 10M 133/04	C 10M 133/04	
C 10M 133/20	C 10M 133/20	
C 10M 133/22	C 10M 133/22	
C 10M 133/54	C 10M 133/54	
C 10M 133/56	C 10M 133/56	
// C 10N 10:02	C 10N 10:02	
C 10N 10:04	C 10N 10:04	
C 10N 20:06	C 10N 20:06	Z
C 10N 30:04	C 10N 30:04	
C 10N 30:06	C 10N 30:06	
C 10N 40:25	C 10N 40:25	

(31)優先権主張番号 60/378,459

(32)優先日 平成14年5月7日(2002.5.7)

(33)優先権主張国 米国(US)

(81)指定国 EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100113413

弁理士 森下 夏樹

(72)発明者 コック , スティーブン ジェイ .

イギリス国 ディーイー5 6 2エルエイ ダーバイシャー , ベルパー , アンバーゲイト , リッジウェイ - オン - ザ - ヒル 3

(72)発明者 マシュー , アレクサンドラ

イギリス国 ディーイー5 6 1エヌジェイ スタッフォードシャー , パートン オン トレン ト , ブランストン , ラトクリフ アベニュー 3 2

(72)発明者 クレッシー , ヘレナ エム .

イギリス国 ディーイー5 6 1エヌジェイ ダーバイシャー , ベルパー , ブラッドウェル ウェイ 2 7

F ターム(参考) 4H104 AA01Z AA13C AA17C BB15C BE01C BE13C BE16C DA02A EA08C EA22C

EB04 EB07 EB08 EB09 FA01 FA02 LA02 LA03 PA41 PA42

QA04