

(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2014-509679

(P2014-509679A)

(43) 公表日 平成26年4月21日 (2014.4.21)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 1 OM 169/04 (2006.01)	C 1 OM 169/04	4 H 1 O 4
C 1 OM 159/12 (2006.01)	C 1 OM 159/12	
C 1 OM 129/68 (2006.01)	C 1 OM 129/68	
C 1 OM 129/74 (2006.01)	C 1 OM 129/74	
C 1 OM 133/08 (2006.01)	C 1 OM 133/08	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 26 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2014-502596 (P2014-502596)	(71) 出願人	598037547
(86) (22) 出願日	平成24年3月8日 (2012.3.8)		シェブロン・オロナイト・カンパニー・エルエルシー
(85) 翻訳文提出日	平成25年9月3日 (2013.9.3)		アメリカ合衆国、カリフォルニア州 94
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/028306		583、サン・ラモン、ボリンジャー・キャニオン・ロード 6001
(87) 国際公開番号	W02012/134763	(74) 代理人	110000855
(87) 国際公開日	平成24年10月4日 (2012.10.4)		特許業務法人浅村特許事務所
(31) 優先権主張番号	13/065,864	(72) 発明者	トマン、ジェフリー ジェイ、
(32) 優先日	平成23年3月31日 (2011.3.31)		アメリカ合衆国、カリフォルニア州 94
(33) 優先権主張国	米国 (US)		583、サン・ラモン、ボリンジャー・キャニオン・ロード 6001

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重作業用ディーゼルエンジンの燃費を改善するための方法

(57) 【要約】

エンジンの通常運転中に大量の煤を含む潤滑油組成物を生成する重作業用ディーゼルエンジンの燃費を改善するための方法が開示される。方法は、(a) 過半量の潤滑粘度の油と、(b) C_4 ～約 C_{75} 脂肪酸エステルとモノー又はジアルカノールアミンとの反応生成物を含む、より少ない効果的な量の無灰摩擦調整剤とを含む重作業用ディーゼルエンジン潤滑油組成物による、重作業用ディーゼルエンジンの潤滑を導入することを含む。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エンジンの通常運転中に大量の煤を含む潤滑油組成物を生成する重作業用ディーゼルエンジンの燃費を改善するための方法であって、

(a) 過半量の潤滑粘度の油、及び、(b) $C_4 \sim$ 約 C_{75} 脂肪酸エステルとモノー又はジアルカノールアミンとの反応生成物を含む、より少ない効果的な量の無灰摩擦調整剤を含む潤滑油組成物で、重作業用ディーゼルエンジンを潤滑するステップを含む上記方法。

【請求項 2】

脂肪酸エステルが、グリセロール脂肪酸エステルである、請求項 1 に記載の方法。

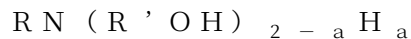
10

【請求項 3】

グリセロール脂肪酸エステルが、パーム油、オリーブ油、綿実油、ヒマシ油、落花生油、獣脂、ラード、鯨油、ヒマワリ油、大豆油、ココナツ油、パーム核油及びそれらの組合せからなる群から選択される、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

モノー又はジアルカノールアミンが、一般式：



(式中、R は、水素、 $C_1 \sim C_{30}$ ヒドロカルビル基、又はアルキルが 1 個から約 6 個の炭素原子を有するアミノアルキル基であり、R' は、 $C_2 \sim C_6$ ヒドロカルビル基であり、「a」は、0 又は 1 であるが、但し、「a」が 0 である場合、R は水素である) を有する、請求項 1 から 3 までに記載の方法。

20

【請求項 5】

無灰摩擦調整剤が、パーム油、オリーブ油、綿実油、ヒマシ油、落花生油、獣脂、ラード、鯨油、ヒマワリ油、大豆油、ココナツ油、パーム核油及びそれらの組合せからなる群から選択される脂肪酸エステルと、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、プロパノールアミン、イソプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、ブタノールアミン、アミノエチルアミノエタノール及びそれらの組合せからなる群から選択されるモノー又はジアルカノールアミンとの反応生成物である、請求項 1 から 4 までに記載の方法。

【請求項 6】

30

重作業用ディーゼルエンジン潤滑油組成物中に存在するより少ない量の効果的な量の無灰摩擦調整剤が、重作業用ディーゼルエンジン潤滑油組成物の総重量を基準として、約 0.05 重量パーセントから約 2 重量パーセントである請求項 1 から 5 までに記載の方法。

【請求項 7】

重作業用ディーゼルエンジン潤滑油組成物が、無灰分散剤、酸化防止剤、防錆剤、ヘイズ除去剤、解乳化剤、金属不活性化剤、摩擦調整剤、流動点降下剤、消泡剤、共溶媒、包装適合剤、防蝕剤、染料、極圧添加剤及びそれらの混合物からなる群から選択される、1 種又は複数種の重作業用ディーゼルエンジン潤滑油添加剤をさらに含む、請求項 1 から 6 までに記載の方法。

【請求項 8】

40

重作業用ディーゼルエンジンが、小型重作業用ディーゼルエンジンである、請求項 1 から 7 までに記載の方法。

【請求項 9】

重作業用ディーゼルエンジンが、中型重作業用ディーゼルエンジンである、請求項 1 から 7 までに記載の方法。

【請求項 10】

重作業用ディーゼルエンジンが、大型重作業用ディーゼルエンジンである、請求項 1 から 7 までに記載の方法。

【請求項 11】

重作業用ディーゼルエンジンが、20,000 マイルの通常運転後、重作業用ディーゼ

50

ルエンジン潤滑油組成物に対して少なくとも2wt. %の煤堆積量を生成する、請求項1から10までに記載の方法。

【請求項12】

重作業用ディーゼルエンジンが、20,000マイルの通常運転後、重作業用ディーゼルエンジン潤滑油組成物に対して少なくとも2wt. %から約9wt. %以下の煤堆積量を生成する、請求項1から10までに記載の方法。

【請求項13】

重作業用ディーゼルエンジンが、20,000マイルの通常運転後、重作業用ディーゼルエンジン潤滑油組成物に対して少なくとも2wt. %から約5wt. %以下の煤堆積量を生成する、請求項1から10までに記載の方法。

【請求項14】

重作業用ディーゼルエンジンが、20,000マイルの通常運転後、重作業用ディーゼルエンジン潤滑油組成物に対して少なくとも約3wt. %から約9wt. %以下の煤堆積量を生成する、請求項1から10までに記載の方法。

【請求項15】

エンジンの通常運転中に大量の煤を含む潤滑油組成物を生成する重作業用ディーゼルエンジンの燃費の改善における、(a)過半量の潤滑粘度の油、及び、(b)C₄～約C₇₅脂肪酸エステルとモノー又はジアルカノールアミンとの反応生成物を含む、より少ない効果的な量の無灰摩擦調整剤を含む重作業用ディーゼルエンジン潤滑油組成物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、概して、重作業用ディーゼルエンジン(h e a v y d u t y d i e s e l e n g i n e)の燃費を改善するための方法に関する。

【背景技術】

【0002】

重作業用トラック市場は、ディーゼルエンジンをその優れた寿命のために好ましい動力源として採用している。重作業用ディーゼルエンジンの燃費は、燃料費が操業費の最大30%を構成するため、運送業者にとって非常に重要である。

【0003】

重作業用ディーゼルエンジンは、一般に、軽量又は普通ディーゼルエンジンよりも、運転中にエンジン内により多くの煤(s o o t)を生成する。重作業用ディーゼルエンジン内のより大量の煤は、エンジンの燃費に影響する。重作業用ディーゼルエンジンの燃費の改善は、一般に、新たなエンジン設計又は潤滑油調合の新たな手法により達成されてきた。潤滑剤の最適化は、単位燃料効率当たりの比較的低いコスト、及び旧型エンジンとの下位互換性の可能性のため、エンジンのハードウェア変更よりも好ましい。

【0004】

したがって、重作業用ディーゼルエンジンにおける燃料効率を改善するために、重作業用ディーゼルエンジン潤滑油組成物の摩擦特性を改善する新たな成分の開発が取り組まれてきた。

【0005】

E P 1 3 2 3 8 1 6 (「' 8 1 6 出願」)は、重作業用ディーゼルエンジンは乗用車エンジンよりも流体力学的条件下で動作することから、摩擦低減剤が重作業用ディーゼルエンジンにおけるエンジン摩擦損失の低減に効果的ではないことを開示している。' 8 1 6 出願は、さらに、重作業用ディーゼルエンジンの燃費性能の改善に効果的な摩擦低減剤が発見されたことを開示している。' 8 1 6 出願は、続けて、摩擦低減剤を概して2つのカテゴリーに分類することができることを開示している。これらのカテゴリーは、(1)極性頭部基及び親油性ヒドロカルビル鎖を有する金属表面上に吸着され得る極性化合物、並びに(2)二硫化モリブデンを金属表面上に堆積させる油溶性添加剤である。さらに、極性頭部基及び親油性ヒドロカルビル鎖を有する金属表面上に吸着され得る極性化合物は、

10

20

30

40

50

(A) アミン、イミド及びアミド等の窒素含有化合物、並びに (B) 脂肪酸及びその完全又は部分エステル等の酸素含有化合物の 2 つのカテゴリーに細分化され得る。‘ 8 1 6 出願に開示されている窒素含有化合物は、(i) アルキレンアミン、(i i) アルカノールアミン、(i i i) N-アルキル基が 1 個から 2 5 個の炭素原子を有するアルキルアミド、及び (i v) アルカノールアミドを含む。‘ 8 1 6 出願に開示されている酸素含有化合物は、(i) 1 個から 2 5 個の炭素原子を有するカルボン酸、(i i) その二価及び／又は多価アルコールとの完全及び部分エステル、並びに (i i i) その金属塩を含む。‘ 8 1 6 出願の例は、摩擦調整剤として、モノオレイン酸グリセロール及び三核ジチオカルバミン酸モリブデンを例示している。

【0006】

10

米国特許第 4, 293, 432 号は、無灰分散剤、及び約 0.1 重量パーセントから 1.5 重量パーセントの脂肪酸とモノエタノールアミンとの反応生成物を含有する調合モーターオイルを使用することによる、内燃エンジンクランクケース内での摩擦低減の方法を開示している。

【0007】

米国特許出願公開第 2004/0192565 号は、 $C_4 \sim C_{7.5}$ 脂肪酸エステルとアルカノールアミンとの反応生成物である無灰摩擦調整剤を含有する潤滑油組成物を使用した、ガソリン又はディーゼル内燃エンジン等の内燃エンジンにおける燃費を改善するための方法を開示している。

【0008】

20

これまで、 $C_4 \sim C_{7.5}$ 脂肪酸エステルとモノー又はジアルカノールアミンとの反応生成物である摩擦調整剤を含有する重作業用ディーゼルエンジン潤滑油組成物の使用により、エンジンの通常運転中に大量の煤を発生しやすい重作業用ディーゼルエンジンにおける燃費が認め得るほどに改善され得ることは、認識又は理解されていなかった。したがって、重作業用ディーゼルエンジンの燃費を改善するための方法を開発することが望ましい。

【発明の概要】

【0009】

本発明の一実施形態によれば、エンジンの通常運転中に大量の煤を含む潤滑油組成物を生成する重作業用ディーゼルエンジンの燃費を改善するための方法であって、(a) 過半量の潤滑粘度の油、及び、(b) $C_4 \sim$ 約 $C_{7.5}$ 脂肪酸エステルとモノー又はジアルカノールアミンとの反応生成物を含む、より少ない効果的な量の無灰摩擦調整剤を含む重作業用ディーゼルエンジン潤滑油組成物で、重作業用ディーゼルエンジンを潤滑するステップを含む方法が提供される。

30

【0010】

本発明の第 2 の実施形態によれば、エンジンの通常運転中に煤のレベルが増加する中で動作する重作業用ディーゼルエンジンの燃費を改善するための方法であって、(a) 過半量の潤滑粘度の油、及び、(b) $C_4 \sim$ 約 $C_{7.5}$ 脂肪酸エステルとモノー又はジアルカノールアミンとの反応生成物を含む、より少ない効果的な量の無灰摩擦調整剤を含む重作業用ディーゼルエンジン潤滑油組成物で、重作業用ディーゼルエンジンを潤滑するステップを含む方法が提供される。

40

【0011】

本発明の第 3 の実施形態によれば、エンジンの通常運転中に大量の煤を含む潤滑油組成物を生成する重作業用ディーゼルエンジンの燃費の改善における、(a) 過半量の潤滑粘度の油、及び、(b) $C_4 \sim$ 約 $C_{7.5}$ 脂肪酸エステルとモノー又はジアルカノールアミンとの反応生成物を含む、少量の効果的な量の無灰摩擦調整剤を含む重作業用ディーゼルエンジン潤滑油組成物の使用が提供される。

【0012】

他の因子の中でも、本発明は、エンジンの通常運転中に大量の煤を含む潤滑油組成物を生成する重作業用ディーゼルエンジンの燃費が、(a) 多量の潤滑粘度の油と、(b) $C_4 \sim$ 約 $C_{7.5}$ 脂肪酸エステルとモノー又はジアルカノールアミンとの反応生成物を含む、

50

効果的な量の無灰摩擦調整剤とを含む重作業用ディーゼルエンジン潤滑油組成物を使用することにより改善されるという発見に基づいている。この発見は、 $C_4 \sim 約 C_{75}$ 脂肪酸エステルとモノー又はジアルカノールアミンとの反応生成物である無灰摩擦調整剤が、煤を含まない、又は非常に少量の煤を含む、すなわち煤堆積量が 2 wt. % 未満である環境中での摩擦低減において、例えば '816 出願において開示されるような既知の摩擦調整剤であるジチオカルバミン酸モリブデンよりも大幅に性能が低かったことから、予想外であった。しかしながら、 $C_4 \sim 約 C_{75}$ 脂肪酸エステルとモノー又はジアルカノールアミンとの反応生成物である無灰摩擦調整剤は、大量の煤を含む環境中での摩擦低減においては、同じジチオカルバミン酸モリブデンよりも大幅に性能が良好であった。

【発明を実施するための形態】

【0013】

好ましい実施態様の詳細な説明

本発明は、エンジンの通常運転中に大量の煤を含む潤滑油組成物を生成する重作業用ディーゼルエンジンの燃費を改善するための方法であって、(a) 過半量の潤滑粘度の油と、(b) $C_4 \sim 約 C_{75}$ 脂肪酸エステルとモノー又はジアルカノールアミンとの反応生成物を含む、より少ない効果的な量の無灰摩擦調整剤とを含む重作業用ディーゼル潤滑油組成物で、重作業用ディーゼルエンジンを潤滑するステップを含む方法に関する。

【0014】

重作業用ディーゼルエンジンの主なサービスクラスは、US 40 CFR 86.090-2 に開示されているように、小型、中型及び大型重作業用ディーゼルエンジンである。この分類は、車両の車両総重量 (GVW)、車両使用量及び運転パターン、他の車両設計特性、エンジンの馬力、並びに他のエンジン設計及び運転特性等の因子に基づいている。以下は、重作業用ディーゼルエンジンの主なサービスクラスの概要である。

【0015】

(1) 小型重作業用ディーゼルエンジンは、通常、スリーブがなく、リビルド用に設計されておらず、その公称馬力は、通常 70 から 170 の範囲である。このグループの車体タイプは、軽量トラックシャーシ、バントラック、配達用バン、レクリエーションalビークル、及びいくつかの単一車軸直線トラック用に構築された任意の重作業用車両を含み得る。そのようなエンジンの典型的な用途は、個人輸送、軽積載量商業運搬及び配達、旅客サービス、農業、並びに建築を含む。通常、このグループ内のエンジンは、GVW が通常は 19,500 lbs 未満である車両に使用される。

【0016】

(2) 中型重作業用ディーゼルエンジンは、スリーブがあっても、又はスリーブがなくともよく、またリビルド用に設計されてもよく、その公称馬力は、通常 170 から 250 の範囲である。このグループ内の車体タイプは、スクールバス、タンDEM車軸直線トラック、市街地用牽引車、並びに小型ダンプトラック及びごみ圧縮車両等の各種特殊用途車両を含み得る。そのようなエンジンの典型的な用途は、商業用短距離運搬、並びに市内配達及び集荷を含む。通常、このグループ内のエンジンは、GVW が 19,500 lbs から 33,000 lbs までの幅の車両に使用される。

【0017】

(3) 大型重作業用ディーゼルエンジンは、スリーブがあり、複数のリビルド用に設計されており、その公称馬力は、一般に 250 を超える。このグループ内の車体タイプは、都市間の長距離運搬用途において使用される、牽引車、トラック、及びバスを含み得る。通常、このグループ内のエンジンは、GVW が 33,000 lbs を超える車両に使用される。

【0018】

一般に、20,000 マイル後等の重作業用ディーゼルエンジンの通常運転中の、使用される重作業用ディーゼルエンジン潤滑油組成物の典型的な煤堆積量は、少なくとも 2 wt. % である。一実施形態において、20,000 マイル後等の重作業用ディーゼルエンジンの通常運転中の、使用される重作業用ディーゼルエンジン潤滑油組成物の煤堆積量は

10

20

30

40

50

、少なくとも2 wt. %から約9 wt. %以下である。一実施形態において、20,000マイル後等の重作業用ディーゼルエンジンの通常運転中の、使用される重作業用ディーゼルエンジン潤滑油組成物の煤堆積量は、少なくとも2 wt. %から約5 wt. %以下である。

【0019】

一実施形態において、20,000マイル後等の重作業用ディーゼルエンジンの通常運転中の、使用される重作業用ディーゼルエンジン潤滑油組成物の煤堆積量は、少なくとも約3 wt. %から約9 wt. %以下である。一実施形態において、20,000マイル後等の重作業用ディーゼルエンジンの通常運転中の、使用される重作業用ディーゼルエンジン潤滑油組成物の煤堆積量は、少なくとも約3 wt. %から約5 wt. %以下である。一実施形態において、20,000マイル後等の重作業用ディーゼルエンジンの通常運転中の、使用される重作業用ディーゼルエンジン潤滑油組成物の煤堆積量は、少なくとも約3 wt. %から約4 wt. %以下である。

【0020】

使用される重作業用ディーゼルエンジン油の煤堆積量は、ASTM D5697-10a、Appendix A4により決定される。

【0021】

一実施形態において、本発明による重作業用ディーゼルエンジン潤滑油組成物は、重作業用ディーゼルエンジン潤滑油組成物の総重量を基準として、約0.06 wt. %から約0.15 wt. %のリンを含有する。一実施形態において、本発明による重作業用ディーゼルエンジン潤滑油組成物は、重作業用ディーゼルエンジン潤滑油組成物の総重量を基準として、約0.08 wt. %から約0.12 wt. %のリンを含有する。

【0022】

一実施形態において、本発明による重作業用ディーゼルエンジン潤滑油組成物は、ASTM D874により決定される、約1.5 wt. %以下の硫酸塩灰分を有する。一実施形態において、重作業用ディーゼル燃料エンジンにおける使用のための本発明による重作業用ディーゼルエンジン潤滑油組成物は、ASTM D874により決定される、約0.8 wt. %から約1.5 wt. %の硫酸塩灰分を有する。

【0023】

別の実施形態において、本発明による重作業用ディーゼルエンジン潤滑油組成物は、比較的レベルの、すなわち、重作業用ディーゼルエンジン潤滑油組成物の総重量を基準として約0.8 wt. %を超えない硫黄を含有する。別の実施形態において、本発明による重作業用ディーゼルエンジン潤滑油組成物は、重作業用ディーゼルエンジン潤滑油組成物の総重量を基準として、約0.25 wt. %から約0.6 wt. %を含有する。

【0024】

本発明の重作業用ディーゼルエンジン潤滑油組成物における使用のための、基油とも呼ばれる潤滑粘度の油は、典型的には、過半量に、例えば組成物の総重量を基準として50 wt. %を超える、好ましくは約70 wt. %を超える、より好ましくは約80 wt. %から約99.5 wt. %、最も好ましくは約85 wt. %から約98 wt. %の量で存在する。本明細書において使用される場合、「基油」という表現は、(供給源又は製造者の場所とは無関係に)単一の製造者により同じ仕様に生産される、同じ製造者の仕様に適合する、及び一意の化学式、製品識別番号、又はその両方により識別される潤滑剤成分であるベースストック又はベースストックのブレンドを意味するように理解されるものとする。本明細書における使用のための基油は、ありとあらゆるそのような用途のための重作業用ディーゼルエンジン潤滑油組成物の調合に使用される、現在知られている、又は後に発見される任意の潤滑粘度の油であってもよい。さらに、本明細書における使用のための基油は、任意選択で、粘度指数向上剤、例えばポリマー性アルキルメタクリレート、オレフィンコポリマー、例えばエチレン-プロピレンコポリマー又はスチレン-ブタジエンコポリマー等、及びそれらの混合物を含有してもよい。

【0025】

当業者には容易に認識されるように、基油の粘度は用途に依存する。したがって、本明細書における使用のための基油の粘度は、通常、摂氏100度(°C)において約2センチストークスから約2000センチストークス(cSt)の範囲である。一般に、本明細書において使用される基油は、個々に、約5.5cStから約10cStの100°Cにおける動粘度範囲を有する。一実施形態において、本明細書において使用される基油は、約4cStから約12cStの100°Cにおける動粘度範囲を有する。基油は、所望の等級の油、例えば0W、0W-20、0W-30、0W-40、0W-50、0W-60、5W、5W-20、5W-30、5W-40、5W-50、5W-60、10W、10W-20、10W-30、10W-40、10W-50、15W、15W-20、15W-30、15W-40、30、40等のSAE粘度等級を有する重作業用ディーゼルエンジン潤滑油組成物を形成するために、所望の最終用途及び最終油中の添加剤に依存して選択又はブレンドされる。

10

【0026】

ベースストックは、これらに限定されないが、蒸留、溶剤精製、水素処理、オリゴマー化、エステル化、及び再精製を含む様々な異なるプロセスを使用して製造され得る。再精製されたストックは、製造、汚染、又は以前の使用により導入された材料を実質的に含まないものとする。本発明の潤滑油組成物の基油は、任意の天然又は合成潤滑基油であってもよい。好適な炭化水素合成油は、これらに限定されないが、エチレンの重合から、又はポリ α オレフィン若しくはPAO油等のポリマーを提供するための1-オレフィンの重合から、又はフィッシャートロプシュプロセス等における一酸化炭素及び水素ガスを使用した炭化水素合成手順から調製される油を含む。例えば、好適な基油は、存在するとしても僅かの重質留分を含む、例えば、存在するとしても僅かの100°Cで20cSt以上の粘度の潤滑油留分を含む基油である。

20

【0027】

基油は、天然潤滑油、合成潤滑油又はそれらの混合物から得られてもよい。好適な基油は、合成ワックス及びスラックワックスの異性化により得られるベースストック、並びに原油の芳香族及び極性成分の(溶媒抽出ではなく)水素化分解により生成される水素化分解ベースストックを含む。好適な基油は、API Publication 1509、16th Edition、Addendum I、2009年10月に定義される全てのAPIカテゴリーI、II、III、IV及びVに含まれる基油を含む。グループIVの基油は、ポリ α オレフィン(PAO)である。グループVの基油は、グループI、II、III、又はIVに含まれない他の全ての基油を含む。本発明における使用には、グループII、III及びIVの基油が好ましいが、これらの基油は、グループI、II、III、IV及びVのベースストック又は基油の1種又は複数種を組み合わせることにより調製されてもよい。

30

【0028】

有用な天然油は、鉱油系潤滑油、例えば液体石油、パラフィン、ナフテン又はパラフィン-ナフテン混合型の溶媒処理又は酸処理鉱油系潤滑油、石炭又はシェールから得られる油、動物油、植物油(例えば菜種油、ヒマシ油及びラード油)等を含む。

【0029】

有用な合成潤滑油は、これらに限定されないが、炭化水素油及びハロ置換炭化水素油、例えば重合及び共重合オレフィン、例えばポリブチレン、ポリプロピレン、プロピレン-イソブチレンコポリマー、塩素化ポリブチレン、ポリ(1-ヘキセン)、ポリ(1-オクテン)、ポリ(1-デセン)等、及びそれらの混合物；アルキルベンゼン、例えばドデシルベンゼン、テトラデシルベンゼン、ジノニルベンゼン、ジ(2-エチルヘキシル)-ベンゼン等；ポリフェニル、例えばビフェニル、ターフェニル、アルキル化ポリフェニル等；アルキル化ジフェニルエーテル及びアルキル化硫化ジフェニル、並びにそれらの誘導体、類似体及びホモログ等を含む。

40

【0030】

他の有用な合成潤滑油は、これらに限定されないが、5個未満の炭素原子のオレフィン

50

、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブテン、ペンテン、及びそれらの混合物を重合することにより作製される油を含む。そのようなポリマー油を調製する方法は、当業者に周知である。

【0031】

さらなる有用な合成炭化水素油は、適切な粘度を有する α オレフィンの液体ポリマーを含む。特に有用な合成炭化水素油は、例えば1-デセン三量体等の $C_6 \sim C_{12}$ α オレフィンの水素化液体オリゴマーである。

【0032】

有用な合成潤滑油の別のクラスは、これらに限定されないが、アルキレンオキシドポリマー、すなわちホモポリマー、インターポリマー、及びそれらの誘導体が含まれ、末端ヒドロキシル基が、例えばエステル化又はエーテル化により改質されている。これらの油は、エチレンオキシド若しくはプロピレンオキシドの重合により調製された油、これらのポリオキシアルキレンポリマーのアルキル及びフェニルエーテル（例えば、平均分子量が1000であるメチルポリプロピレングリコールエーテル、分子量が500から1000であるポリエチレングリコールのジフェニルエーテル、分子量が1000から1500のポリプロピレングリコールのジエチルエーテル等）、又はそれらのモノー及びポリカルボン酸エステル、例えばテトラエチレングリコールの酢酸エステル、混合 $C_3 \sim C_8$ 脂肪酸エステル、若しくは C_{13} オキソ酸ジエステル等により例示される。

【0033】

有用な合成潤滑油のさらに別のクラスは、これらに限定されないが、ジカルボン酸、例えばフタル酸、コハク酸、アルキルコハク酸、アルケニルコハク酸、マレイン酸、アゼライン酸、スベリン酸、セバシン酸、フマル酸、アジピン酸、リノール酸二量体、マロン酸、アルキルマロン酸、アルケニルマロン酸等の、様々なアルコール、例えばブチルアルコール、ヘキシルアルコール、ドデシルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコールモノエーテル、プロピレングリコール等とのエステルを含む。これらのエステルの具体例は、アジピン酸ジブチル、セバシン酸ジ(2-エチルヘキシル)、フマル酸ジ-n-ヘキシル、セバシン酸ジオクチル、アゼライン酸ジイソオクチル、アゼライン酸ジイソデシル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジデシル、セバシン酸ジエイコシル、リノール酸二量体の2-エチルヘキシルジエステル、1モルのセバシン酸を2モルのテトラエチレングリコール及び2モルの2-エチルヘキサン酸と反応させることにより形成される複合エステル等を含む。

【0034】

また、合成油として有用なエステルは、これらに限定されないが、約5個から約12個の炭素原子を有するカルボン酸、並びに、例えばメタノール、エタノール等のアルコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール等のポリオール及びポリオールエーテルから作製されるものを含む。

【0035】

シリコン系油、例えばポリアルキル、ポリアリール、ポリアルコキシ又はポリアリールオキシシロキサン油及びシリケート油等は、合成潤滑油の別の有用なクラスを構成する。これらの油の具体例は、これらに限定されないが、テトラエチルシリケート、テトライソプロピルシリケート、テトラ(2-エチルヘキシル)シリケート、テトラ(4-メチルヘキシル)シリケート、テトラ(p-tert-ブチルフェニル)シリケート、ヘキシル(4-メチル-2-ペンタキシ)ジシロキサン、ポリ(メチル)シロキサン、ポリ(メチルフェニル)シロキサン等を含む。さらに他の有用な合成潤滑油は、これらに限定されないが、例えばリン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル、デカンホスホン酸のジエチルエステル等のリン含有酸の液体エステル、ポリマー性テトラヒドロフラン等を含む。

【0036】

潤滑油は、上記で開示された種類の天然、合成又はそれらのいずれかの2種以上の混合

10

20

30

40

50

物として、未精製、精製及び再精製油から得られてもよい。未精製油は、さらなる浄化又は処理なしに、天然又は合成源（例えば、石炭、シェール、又はタールサンドピッチューメン）から直接得られるものである。未精製油の例は、これらに限定されないが、乾留操作から直接得られるシェール油、蒸留から直接得られる石油、又はエステル化プロセスから直接得られるエステル油を含み、これらはそれぞれ、次いでさらなる処理なしに使用される。精製油は、1つ又は複数の特性を改善するために1つ又は複数の浄化ステップにおいてさらに処理されている点を除いて、未精製油と同様である。これらの浄化技術は、当業者に知られており、例えば、溶媒抽出、二次蒸留、酸又は塩基抽出、濾過、パーコレーション、水素処理、脱ろう等を含む。再精製油は、精製油を得るために使用されるプロセスと同様のプロセスで、使用済みの油を処理することにより得られる。そのような再精製油は、再生油又は再処理油としても知られ、しばしば使用済み添加剤及び油分解生成物の除去を目的とした技術により追加的に処理される。

10

【0037】

また、ワックスの水素化異性化から得られる潤滑油ベースストックが、単独で、又は上述の天然及び／若しくは合成ベースストックと組み合わせて使用されてもよい。そのようなワックス異性化油は、水素化異性化触媒上での天然若しくは合成ワックス又はそれらの混合物の水素化異性化により生成される。

【0038】

天然ワックスは、典型的には、鉱物油の溶剤脱ろうにより回収されるスラックワックスであり、合成ワックスは、典型的には、フィッシュートロブシュプロセスにより生成されるワックスである。有用な潤滑粘度の油の例は、HVI及びXHVIベースストック、例えば異性化ワックス基油及びUCBO（非在来型基油、Unconventional Base Oil）基油等を含む。

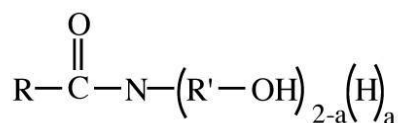
20

【0039】

重作業用ディーゼルエンジン潤滑油組成物は、さらに、 $C_4 \sim$ 約 C_{75} 、好ましくは約 $C_6 \sim$ 約 C_{24} 、より好ましくは約 $C_8 \sim$ 約 C_{22} 脂肪酸エステルと、アンモニア又はモノ若しくはジヒドロキシヒドロカルビルアミンとの反応生成物である、より少ない効果的な量の無灰摩擦調整剤を含有する。一実施形態において、無灰摩擦調整剤は、以下の構造

【化1】

30



（式中、Rは、約4個から約75個、好ましくは約6個から約24個、最も好ましくは約8個から約22個の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり、R'は、1個から約10個、好ましくは約1個から6個、より好ましくは約2個から5個、最も好ましくは約2個から3個の炭素原子を有する二価アルキレン基であり、aは、約0から2の整数である）の化合物を含有する。一実施形態において、aは0である。

40

【0040】

本発明に好適な望ましい無灰摩擦調整剤の例は、これらに限定されないが、オクチルアミド（カプリルアミド）、ノニルアミド、デシルアミド（カプリンアミド）、ウンデシルアミド、ドデシルアミド（ラウリルアミド）、トリデシルアミド、テトラデシルアミド（ミリスチルアミド）、ペンタデシルアミド、ヘキサデシルアミド（パルミチルアミド）、ヘプタデシルアミド、オクタデシルアミド（ステアリルアミド）、ノナデシルアミド、エイコシルアミド（アルキルアミド）、又はドコシルアミド（ベヘニルアミド）を含む。望ましいアルケニルアミドの例は、これらに限定されないが、パルミトオレインアミド、オレイルアミド、イソオレイルアミド、エライジルアミド、リノリルアミド、リノレイルアミ

50

ドを含む。好ましい実施形態において、アルキル又はアルケニルアミドは、ココナツ油脂脂肪酸アミドである。

【0041】

酸部分は、 RCO- （式中、Rは、好ましくは、カプリル、カプロン、カプリン、ラウリン、ミリスチン、パルミチン、ステアリン、オレイン、リノールなどに代表されるように、約5個から約19個の炭素原子を含有するアルキル又はアルケニル炭化水素基である）であってもよい。一実施形態において、酸は飽和しているが、不飽和酸が存在してもよい。

【0042】

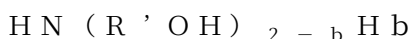
一実施形態において、酸部分を保持する反応物質は、天然油、すなわちココナツ油、パバス油、パーム核油、パーム油、オリーブ油、ヒマシ油、落花生油、菜種油、牛脂、ラード、ラード油、鯨の皮下脂肪、ヒマワリ油等であってもよい。典型的には、使用可能な油は、いくつかの酸部分を含有し、数及び種類は、油の源により変動する。酸部分は、完全エステル化合物として、又は完全エステル化に満たないものとして、例えば、それぞれトリステアリン酸グリセリル、又はジラウリン酸グリセリル及びモノオレイン酸グリセリルとして供給されてもよい。ジオール及びポリアルキレングリコールを含むポリオールのエステル、例えば、マンニトール、ソルビトール、ペンタエリスリトール、ポリオキシエチレンポリオール等のエステルもまた使用され得る。

【0043】

一実施形態において、酸部分を保持する反応物質は、天然油又はカルボン酸の低級アルコールエステル、特にメチルエステルであってもよい。そのような反応物質は、得られる反応生成物がグリセロールを含有せず、一方反応において生成された低級アルコールは反応生成物から容易に蒸留され得るという点で、有利となり得る。

【0044】

アンモニア、又は1級若しくは2級アミン窒素有するモノー若しくはジヒドロキシヒドロカルビルアミンは、反応して無灰摩擦調整剤を形成し得る。典型的には、モノー又はジヒドロキシヒドロカルビルアミンは、式：



（式中、 R' は、上述の意味を有し、「b」は、0又は1である）により特徴付けられ得る。

【0045】

好適なアミンは、これらに限定されないが、エタノールアミン、ジエタノールアミン、プロパノールアミン、イソプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、ブタノールアミン等を含む。

【0046】

反応は、所望の生成物を生成するために、酸部分を含有する油及びアミンを等量で加熱することにより達成され得る。反応は、典型的には、反応物質を、約100℃から200℃、好ましくは約120℃から約150℃の温度に、約1時間から約10時間、好ましくは約4時間維持することにより達成され得る。反応は、無溶媒であってもよく、又は、溶媒中で、好ましくは生成物が使用される最終組成物と適合性の溶媒中で行われてもよい。

【0047】

好ましい実施形態において、脂肪酸エステルのモノー又はジアルカノールアミン反応物質に対するモル比は、反応生成物中の遊離モノー又はジアルカノールアミン反応物質の量を最小限とするように選択される。典型的には、約1：1から約2：1の脂肪酸エステルのモノー又はジアルカノールアミン反応物質に対する比が好ましく、特にほぼ等モル比が好ましい。

【0048】

本発明の実践において使用され得る典型的な反応生成物は、以下の酸部分を有するエステル及びアルカノールアミンから形成されるものを含み得る。

【表 1】

表 I

<u>エステル中の酸部分</u>	<u>アルカノールアミン</u>
ラウリン酸	プロパノールアミン
ラウリン酸	ジエタノールアミン
ラウリン酸	エタノールアミン
ラウリン酸	ジプロパノールアミン
パルミチン酸	ジエタノールアミン
パルミチン酸	エタノールアミン
ステアリン酸	ジエタノールアミン
ステアリン酸	エタノールアミン

10

【0049】

モノー又はジアルカノールアミンとの他の有用な混合反応生成物は、ココナツ油、パパス油、パーム核油、パーム油、オリーブ油、ヒマシ油、落花生油、菜種油、牛脂、ラード、鯨の皮下脂肪、コーン油、トール油、綿実油等の油の酸成分から形成され得る。

20

【0050】

好ましい一実施形態において、所望の反応生成物は、(i) ポリヒドロキシ化合物の脂肪酸エステル(OH基のいくつか又は全てがエステル化されている)と、(ii) ジエタノールアミンとの反応により調製され得る。

【0051】

典型的な脂肪酸エステルは、約6個から約20個、好ましくは約8個から約16個、より好ましくは約12個の炭素原子を含有する脂肪酸のエステルを含み得る。これらの酸は、式 RCOOH (式中、Rは、約7個から約15個、好ましくは約11個から約13個、より好ましくは約11個の炭素原子を含有するアルキル炭化水素基である)により特徴付けられ得る。

30

【0052】

一実施形態において、使用可能な脂肪酸エステルは、トリラウリン酸グリセリル、トリステアリン酸グリセリル、トリパルミチン酸グリセリル、ジラウリン酸グリセリル、モノステアリン酸グリセリル、ジラウリン酸エチレングリコール、テトラステアリン酸ペンタエリスリトール、トリラウリン酸ペンタエリスリトール、モノパルミチン酸ソルビトール、ペンタステアリン酸ソルビトール、モノステアリン酸プロピレングリコールを含む。

【0053】

別の実施形態において、エステルは、ココナツ油、パパス油、パーム核油、パーム油、オリーブ油、ヒマシ油、落花生油、菜種油、牛脂、ラード(リーフ)、ラード油、鯨の皮下脂肪といった天然油に代表されるように、酸部分が混合物であるものを含み得る。

40

【0054】

好ましい一実施形態において、脂肪酸エステルは、表 I I に示される以下の酸部分を含むココナツ油である。

【表 2】

表 I I

<u>脂肪酸部分</u>	<u>重量パーセント</u>
カプリル酸	8.0
カプリン酸	7.0
ラウリン酸	48.0
ミリスチン酸	17.5
パルミチン酸	8.2
ステアリン酸	2.0
オレイン酸	6.0
リノール酸	2.5

10

【0055】

反応生成物の調製の代表例は、米国特許第 4, 729, 769 号に開示される調製であり、その内容は参照することにより本明細書に組み込まれる。

20

【0056】

別の好ましい実施形態において、望ましい反応生成物は、(i) 脂肪酸メチルエステルと (ii) ジエタノールアミンとの反応により調製され得る。

【0057】

反応生成物は、少なくとも脂肪アミド、脂肪酸エステル、脂肪酸エステルアミド、未反応出発反応物質、遊離脂肪酸、アミン、グリセロール、及びグリセロールの部分脂肪酸エステル（すなわちモノー及びジグリセリド）を含む化合物の複雑な混合物を構成することが、当業者により容易に理解及び認識される。例えば、脂肪アミドは、アルカノールアミンのアミン基が脂肪酸のカルボキシル基と反応する時に形成され、一方脂肪酸エステルは、アルカノールアミンの 1 つ又は複数のヒドロキシル基が脂肪酸のカルボキシル基と反応する時に形成される。脂肪酸エステルアミドは、アルカノールアミンのアミン及びヒドロキシル基の両方が脂肪酸のカルボキシル基と反応する時に形成される。一般に、反応生成物の複雑な混合物を構成する様々な量の様々な化合物は、以下のように説明される：約 5 モル％から約 65 モル％の脂肪アミド、約 3 モル％から約 30 モル％の脂肪酸エステル、約 5 モル％から約 65 モル％の脂肪酸エステルアミド、約 0.1 モル％から約 50 モル％の部分脂肪酸エステル、約 0.1 モル％から約 30 モル％のグリセロール、約 0.1 モル％から約 30 モル％の遊離脂肪酸、約 0.1 モル％から約 30 モル％の投入アルカノールアミン、約 0.1 モル％から約 30 モル％の投入グリセリド等。生成物混合物の 1 つ又は複数の特定の成分を単離する必要はない。実際に、反応生成物混合物は、好ましくは、本発明の添加剤組成物中にそのまま使用される。

30

40

【0058】

一般に、重作業用ディーゼルエンジン潤滑油組成物中に存在するより少ない効果的な量の無灰摩擦調整剤は、通常、潤滑油組成物の総重量を基準として、約 0.05 wt. % から約 2 wt. % の範囲である。別の実施形態において、重作業用ディーゼルエンジン潤滑油組成物中に存在するより少ない効果的な量の無灰摩擦調整剤は、通常、潤滑油組成物の総重量を基準として、約 0.25 wt. % から約 1 wt. % の範囲である。

【0059】

重作業用ディーゼルエンジン潤滑油組成物はまた、補助機能を付与するために従来の重作業用ディーゼルエンジン潤滑油組成物添加剤を含有し、これらの添加剤が分散又は溶解した最終重作業用ディーゼルエンジン潤滑油組成物を形成してもよい。例えば、重作業用

50

ディーゼルエンジン潤滑油組成物は、酸化防止剤、無灰分散剤、耐摩耗剤、金属洗浄剤等の洗浄剤、防錆剤、ヘイズ除去剤、解乳化剤、金属不活性化剤、流動点降下剤、消泡剤、共溶媒、包装適合剤、防蝕剤、染料、極圧添加剤等及びそれらの混合物とブレンドされてもよい。様々な添加剤が知られており、市販されている。これらの添加剤、又はその類似化合物は、通常のブレンド手順により、本発明の潤滑油組成物の調製に使用され得る。

【0060】

酸化防止剤の代表例は、これらに限定されないが、アミン型、例えばジフェニルアミン、フェニル- α -ナフチルアミン、N, N-ジ(アルキルフェニル)アミン、及びアルキル化フェニレンジアミン、フェノール系、例えばBHT、立体障害アルキルフェノール、例えば2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール及び2, 6-ジ-tert-ブチル-4-(2-オクチル-3-プロパン酸)フェノール、並びにそれらの混合物を含む。

10

【0061】

無灰分散剤の代表例は、これらに限定されないが、アミン、アルコール、アミド、又は架橋基を介してポリマー骨格に結合したエステル極性部分を含む。本発明の無灰分散剤は、例えば、長鎖炭化水素置換モノ及びジカルボン酸又はその無水物の油性塩、エステル、アミノエステル、アミド、イミド、及びオキサゾリン、長鎖炭化水素のチオカルボキシレート誘導体、ポリアミンが直接結合した長鎖脂肪族炭化水素、並びに、長鎖置換フェノールをホルムアルデヒド及びポリアルキレンポリアミンと共に縮合することにより形成されるマンニッヒ縮合生成物から選択され得る。

20

【0062】

カルボン酸分散剤は、少なくとも約34個、好ましくは少なくとも約54個の炭素原子を含むカルボン酸アシル化剤(酸、無水物、エステル等)と、窒素含有化合物(例えばアミン)、有機ヒドロキシ化合物(例えば一価及び多価アルコールを含む脂肪族化合物、若しくはフェノール及びナフトールを含む芳香族化合物)、並びに/又は塩基性無機材料との反応生成物である。これらの反応生成物は、イミド、アミド、及びエステルを含む。

【0063】

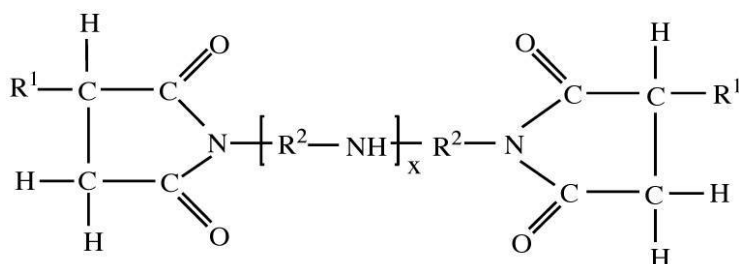
スクシンイミド分散剤は、カルボン酸分散剤の1種である。それらは、ヒドロカルビル置換コハク酸アシル化剤を、有機ヒドロキシ化合物、又は窒素原子に結合した少なくとも1個の水素原子を含むアミン、又はヒドロキシ化合物及びアミンの混合物と反応させることにより生成される。「コハク酸アシル化剤」という用語は、炭化水素置換コハク酸又はコハク酸生成化合物を指し、後者は、酸自体を包含する。そのような材料は、典型的には、ヒドロカルビル置換コハク酸、無水物、エステル(半エステルを含む)及びハロゲン化合物を含む。

30

【0064】

コハク酸系分散剤は、広範な化学構造を有する。コハク酸系分散剤の1つのクラスは、式：

【化2】



40

(式中、各R¹は、独立して、ポリオレフィン誘導基等のヒドロカルビル基である)で表すことができる。典型的には、ヒドロカルビル基は、ポリイソブチル基等のアルキル基で

50

ある。別の表現をすると、 R^1 基は、約 40 個から約 500 個の炭素原子を含有してもよく、これらの原子は脂肪族形態で存在し得る。 R^2 は、アルキレン基、一般的にはエチレン (C_2H_4) 基である。スクシンイミド分散剤の例は、例えば、米国特許第 3, 172, 892 号、米国特許第 4, 234, 435 号及び米国特許第 6, 165, 235 号に記載のものを含む。

【0065】

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

10

【0066】

スクシンイミド分散剤は、通常、概してイミド官能基の形態で窒素を含有するためそのように呼ばれるが、アミド官能基はアミン塩、アミド、イミダゾリン及びそれらの混合物の形態であってもよい。スクシンイミド分散剤を調製するには、1 種又は複数種のコハク酸生成化合物及び 1 種又は複数種のアミンが、任意選択で実質的に不活性な有機液体溶媒／希釈剤の存在下で加熱され、典型的には水が除去される。反応温度は、約 80 °C から、典型的には約 100 °C から約 300 °C の間である混合物又は生成物の分解温度までの範囲であってもよい。本発明のスクシンイミド分散剤を調製するための手順のさらなる詳細及び例は、例えば、米国特許第 3, 172, 892 号、米国特許第 3, 219, 666 号、米国特許第 3, 272, 746 号、米国特許第 4, 234, 435 号、米国特許第 6, 165, 235 号及び米国特許第 6, 440, 905 号に記載のものを含む。

20

【0067】

また、好適な無灰分散剤は、比較的高分子量の脂肪族ハロゲン化物とアミン、好ましくはポリアルキレンポリアミンとの反応生成物である、アミン分散剤を含み得る。そのようなアミン分散剤の例は、例えば、米国特許第 3, 275, 554 号、米国特許第 3, 438, 757 号、米国特許第 3, 454, 555 号、及び米国特許第 3, 565, 804 号に記載のものを含む。

【0068】

好適な無灰分散剤は、さらに、アルキル基が少なくとも約 30 個の炭素原子を含有するアルキルフェノールと、アルデヒド（特にホルムアルデヒド）及びアミン（特にポリアルキレンポリアミン）との反応生成物である、「マンニツヒ分散剤」を含んでもよい。そのような分散剤の例は、例えば、米国特許第 3, 036, 003 号、米国特許第 3, 586, 629 号、米国特許第 3, 591, 598 号及び米国特許第 3, 980, 569 号に記載のものを含む。

30

【0069】

また、好適な無灰分散剤は、例えば米国特許第 4, 612, 132 号及び米国特許第 4, 746, 446 号に開示されているボレート又はエチレンカーボネートを含む後処理プロセス、並びに他の後処理プロセス等の、後処理スクシンイミド等の後処理無灰分散剤であってもよい。カーボネート処理アルケニルスクシンイミドは、約 450 から約 3000、好ましくは約 900 から約 2500、より好ましくは約 1300 から約 2400、最も好ましくは約 2000 から約 2400 の分子量を有する、及びこれらの分子量が混在したポリブテンから得られるポリブテンスクシンイミドである。好ましくは、カーボネート処理アルケニルスクシンイミドは、反応条件下で、ポリブテンコハク酸誘導体、不飽和酸性試薬及びオレフィンの不飽和酸性試薬コポリマー、並びにポリアミンの混合物、例えば参照することによりその内容が本明細書に組み込まれる米国特許第 5, 716, 912 号に開示されているものを反応させることにより調製される。

40

【0070】

また、好適な無灰分散剤は、デシルメタクリレート、ビニルデシルエーテル及び高分子量オレフィン等の油溶化モノマーと、極性置換基を含有するモノマーとのインターポリマーであるポリマーであってもよい。ポリマー分散剤の例は、例えば、米国特許第 3, 32

50

9, 658号、米国特許第3, 449, 250号及び米国特許第3, 666, 730号に記載のものを含む。

【0071】

本発明の好ましい一実施形態において、潤滑油組成物における使用のための無灰分散剤は、約700から約2300の数平均分子量を有するポリイソブテニル基から得られるビススクシンイミドである。本発明の潤滑油組成物における使用のための分散剤（単数又は複数）は、好ましくは、非ポリマー（例えば、モノー又はビススクシンイミド）である。

【0072】

一般に、重作業用ディーゼルエンジン潤滑油組成物中に、1種以上の無灰分散剤が、潤滑油組成物の総重量を基準として、約0.01重量%から約10重量%の範囲の量で存在する。

【0073】

耐磨耗剤の代表例は、これらに限定されないが、ジアルキルジチオリン酸亜鉛及びジアリールジチオリン酸亜鉛、例えば、Lubrication Science 4-2 (1992年1月)（例えば97~100ページを参照されたい）に掲載されている、Bornらによる「異なる潤滑機構におけるいくつかの金属ジアルキル-及びジアリール-ジチオホスフェートの化学構造と有効性との間の関係 (Relationship between Chemical Structure and Effectiveness of Some Metallic Dialkyl- and Diaryl-dithiophosphates in Different Lubricated Mechanisms)」という題目の論文に記載されているもの、アリールホスフェート及びホスファイト、硫黄含有エステル、リン硫黄化合物、金属又は灰不含ジチオカルバメート、キサントート、硫化アルキル等、並びにそれらの混合物を含む。

【0074】

金属洗浄剤の代表例は、スルホネート、アルキルフェネート、硫化アルキルフェネート、カルボキシレート、サリチレート、ホスホネート、及びホスフィネートを含む。市販の製品は、一般に、中性又は過塩基性とされている。過塩基性金属洗浄剤は、一般に、炭化水素、洗浄剤酸、例えばスルホン酸、アルキルフェノール、カルボキシレート等、金属酸化物又は水酸化物（例えば酸化カルシウム又は水酸化カルシウム）、並びにキシレン、メタノール及び水等の促進剤の混合物を炭酸化することにより生成される。例えば、過塩基性スルホン酸カルシウムを調製するために、炭酸化において、酸化カルシウム又は水酸化カルシウムが二酸化炭素ガスと反応して、炭酸カルシウムを形成する。スルホン酸は、過剰のCaO又はCa(OH)₂により中和され、スルホネートを形成する。

【0075】

金属含有又は灰形成洗浄剤は、堆積物を低減又は除去するための洗浄剤、及び酸中和剤又は防錆剤の両方として機能し、それにより、磨耗及び腐食を低減し、エンジンの寿命を延ばす。洗浄剤は、一般に、極性頭部及び長鎖疎水性尾部を備える。極性頭部は、酸性有機化合物の金属塩を含む。塩は、実質的に化学量論的量の金属を含有してもよく、この場合、塩は通常、正塩又は中性塩と言われ、典型的には、0から約80の全塩基価又はTBN (ASTM D2896により測定され得る)を有する。過剰の金属化合物（例えば酸化物又は水酸化物）を酸性ガス（例えば二酸化炭素）と反応させることにより、大量の金属塩基が組み込まれてもよい。得られる過塩基性洗浄剤は、金属塩基（例えばカーボネート）ミセルの外層として中和された洗浄剤を含む。そのような過塩基性洗浄剤は、約150以上のTBNを有してもよく、典型的には、約250から約450以上のTBNを有する。

【0076】

使用可能な洗浄剤は、金属、特にアルカリ又はアルカリ土類金属、例えばバリウム、ナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウム、及びマグネシウムの油溶性の中性及び過塩基性スルホネート、フェネート、硫化フェネート、チオホスホネート、サリチレート、及

びナフテネート、並びに他の油溶性カルボキシレートを含む。最も一般的に使用される金属は、共に潤滑剤において使用される洗浄剤中に存在してもよいカルシウム及びマグネシウム、並びにカルシウム及び／又はマグネシウムとナトリウムとの混合物である。特に好都合な金属洗浄剤は、約20から約450のTBNを有する中性及び過塩基性スルホン酸カルシウム、約50から約450のTBNを有する中性及び過塩基性カルシウムフェネート及び硫化フェネート、並びに約20から約450のTBNを有する中性及び過塩基性サリチル酸マグネシウム又はサリチル酸カルシウムである。過塩基性又は中性又はその両方であるかに関わらず、洗浄剤の混合物が使用されてもよい。

【0077】

一実施形態において、洗浄剤は、アルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸の、1種又は複数種のアルカリ又はアルカリ土類金属塩であってもよい。好適なヒドロキシ芳香族化合物は、1個から4個、好ましくは1個から3個のヒドロキシル基を有する単環式モノヒドロキシ及びポリヒドロキシ芳香族炭化水素を含む。好適なヒドロキシ芳香族化合物は、フェノール、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ピロガロール、クレゾール等を含む。好ましいヒドロキシ芳香族化合物は、フェノールである。

【0078】

アルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸のアルカリ又はアルカリ土類金属塩のアルキル置換部分は、約10個から約80個の炭素原子を有する α オレフィンから得られる。使用されるオレフィンは、直鎖、異性化直鎖、分岐又は部分分岐直鎖であってもよい。オレフィン、直鎖オレフィンの混合物、異性化直鎖オレフィンの混合物、分岐オレフィンの混合物、部分分岐直鎖の混合物、又は、上記オレフィンのいずれかの混合物であってもよい。

【0079】

一実施形態において、使用可能な直鎖オレフィンの混合物は、分子当たり約12個から約30個の炭素原子を有するオレフィンから選択される非分岐 α オレフィン（ノルマル α オレフィン）の混合物である。一実施形態において、非分岐 α オレフィンは、固体又は液体触媒の少なくとも1つを使用して異性化される。

【0080】

別の実施形態において、オレフィンは、約20個から約80個の炭素原子を有する分岐オレフィン系プロピレンオリゴマー又はその混合物、すなわちプロピレンの重合から得られる分岐鎖オレフィンである。オレフィンはまた、ヒドロキシ基、カルボン酸基、ヘテロ原子等の他の官能基で置換されていてもよい。一実施形態において、分岐オレフィン系プロピレンオリゴマー又はその混合物は、約20個から約60個の炭素原子を有する。一実施形態において、分岐オレフィン系プロピレンオリゴマー又はその混合物は、約20個から約40個の炭素原子を有する。

【0081】

一実施形態において、アルキル置換ヒドロキシ安息香酸洗浄剤のアルカリ土類金属塩のアルキル基等の、アルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸のアルカリ又はアルカリ土類金属塩内に含有されるアルキル基の少なくとも約75モル%（例えば、少なくとも約80モル%、少なくとも約85モル%、少なくとも約90モル%、少なくとも約95モル%、又は少なくとも約99モル%）は、 C_{20} 以上である。別の実施形態において、アルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸のアルカリ又はアルカリ土類金属塩は、アルキル置換ヒドロキシ安息香酸から得られるアルキル置換ヒドロキシ安息香酸のアルカリ又はアルカリ土類金属塩であり、アルキル基は、少なくとも75モル%の C_{20} 以上の非分岐 α オレフィンを含有する非分岐 α オレフィンの残基である。

【0082】

別の実施形態において、アルキル置換ヒドロキシ安息香酸のアルカリ又はアルカリ土類金属塩のアルキル基等の、アルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸のアルカリ又はアルカリ土類金属塩内に含有されるアルキル基の少なくとも約50モル%（例えば、少なくとも約60モル%、少なくとも約70モル%、少なくとも約80モル%、少なくとも約85

10

20

30

40

50

モル％、少なくとも約 90 モル％、少なくとも約 95 モル％、又は少なくとも約 99 モル％) は、約 C₁₄ から約 C₁₈ である。

【0083】

得られるアルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸のアルカリ又はアルカリ土類金属塩は、オルト及びパラ異性体の混合物となる。一実施形態において、生成物は、約 1 % から 99 % のオルト異性体及び 99 % から 1 % のパラ異性体を含有する。別の実施形態において、生成物は、約 5 % から 70 % のオルト異性体及び 95 % から 30 % のパラ異性体を含有する。

【0084】

アルカリ置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸のアルカリ又はアルカリ土類金属塩は、中性又は過塩基性であってもよい。一般に、アルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸の過塩基性アルカリ又はアルカリ土類金属塩は、アルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸のアルカリ又はアルカリ土類金属塩の BN が、塩基源 (例えば石灰) 及び酸性過塩基化合物 (例えば二酸化炭素) の添加等のプロセスにより増加されたものである。

【0085】

過塩基性塩は、低過塩基性、例えば約 100 未満の BN を有する過塩基性塩であってもよい。一実施形態において、低過塩基性塩の BN は、約 5 から約 50 であってもよい。別の実施形態において、低過塩基性塩の BN は、約 10 から約 30 であってもよい。さらに別の実施形態において、低過塩基性塩の BN は、約 15 から約 20 であってもよい。

【0086】

過塩基性洗浄剤は、中過塩基性、例えば約 100 から約 250 の BN を有する過塩基性塩であってもよい。一実施形態において、中過塩基性塩の BN は、約 100 から約 200 であってもよい。別の実施形態において、中過塩基性塩の BN は、約 125 から約 175 であってもよい。

【0087】

過塩基性洗浄剤は、高過塩基性、例えば約 250 を超える BN を有する過塩基性塩であってもよい。一実施形態において、高過塩基性塩の BN は、約 250 から約 450 であってもよい。

【0088】

スルホネートは、典型的には、石油の分留から、又は芳香族炭化水素のアルキル化により得られるもの等のアルキル置換芳香族炭化水素のスルホン化により得られるスルホン酸から調製され得る。その例には、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、ジフェニル又はそれらのハロゲン誘導体のアルキル化により得られるものが含まれる。アルキル化は、約 3 個から 70 個を超える炭素原子を有するアルキル化剤を用いて、触媒の存在下で行うことができる。アルカリールスルホネートは、通常、アルキル置換芳香族部分当たり、約 9 個から約 80 個以上の炭素原子、好ましくは約 16 個から約 60 個の炭素原子を含有する。

【0089】

油溶性スルホネート又はアルカリールスルホン酸は、金属の酸化物、水酸化物、アルコキシド、カーボネート、カルボキシレート、硫化物、水硫化物、ニトレート、ボレート及びエーテルで中和されてもよい。金属化合物の量は、最終生成物の所望の TBN に関連して選択されるが、典型的には、化学量論的に必要とされる量の約 100 wt. % から約 220 wt. % (好ましくは少なくとも約 125 wt. %) の範囲である。

【0090】

フェノール及び硫化フェノールの金属塩は、酸化物又は水酸化物等の適切な金属化合物との反応により調製され、中性又は過塩基性生成物は、当該技術分野において周知の方法により得ることができる。硫化フェノールは、フェノールを硫黄、又は硫化水素、一ハロゲン化硫黄若しくは二ハロゲン化硫黄等の硫黄含有化合物と反応させ、概して、2 つ以上のフェノールが硫黄含有架橋基により架橋された化合物の混合物である生成物を形成することにより調製され得る。

10

20

30

40

50

【0091】

一般に、洗浄剤は、重作業用ディーゼルエンジン潤滑油組成物中に、トランクピストンエンジン潤滑油組成物の総重量を基準として、約1重量%から約15重量%の量で存在し得る。

【0092】

防錆剤の代表例は、これらに限定されないが、非イオン性ポリオキシアルキレン剤、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンソルビトールモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビトールモノオレエート、及びポリエチレングリコールモノオレエート；ステアリン酸及び他の脂肪酸；ジカルボン酸；金属石鹼；脂肪酸アミン塩；重スルホン酸の金属塩；多価アルコールの部分カルボン酸エステル；リン酸エステル；（短鎖）アルケニルコハク酸；その部分エステル及びその窒素含有誘導体；合成アルカリールスルホネート、例えば金属ジノニルナフタレンスルホネート等；並びにそれらの混合物を含む。

10

【0093】

消泡剤の代表例は、これらに限定されないが、アルキルメタクリレートのポリマー、ジメチルシリコンのポリマー等、及びそれらの混合物を含む。

【0094】

流動点降下剤の代表例は、これらに限定されないが、ポリメタクリレート、アルキルアクリレートポリマー、アルキルメタクリレートポリマー、ジ（テトラパラフィンフェノール）フタレート、テトラパラフィンフェノールの縮合物、塩素化パラフィンのナフタレンとの縮合物、及びそれらの混合物を含む。一実施形態において、流動点降下剤は、エチレン-酢酸ビニルコポリマー、塩素化パラフィン及びフェノールの縮合物、ポリアルキルスチレン等、並びにそれらの混合物を含む。流動点降下剤の量は、約0.01重量%から約10重量%まで変動し得る。

20

【0095】

乳化破壊剤の代表例は、これらに限定されないが、アニオン性界面活性剤（例えば、アルキルナフタレンスルホネート、アルキルベンゼンスルホネート等）、非イオン性アルコキシ化アルキルフェノール樹脂、アルキレンオキシドのポリマー（例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等のブロックコポリマー）、油溶性酸のエステル、ポリオキシエチレンソルビタンエステル等、及びそれらの混合物を含む。乳化破壊剤の量は、約0.01重量%から約10重量%まで変動し得る。

30

【0096】

腐食防止剤の代表例は、これらに限定されないが、ドデシルコハク酸の半エステル又はアミド、リン酸エステル、チオホスフェート、アルキルイミダゾリン、サルコシン等、及びそれらの混合物を含む。腐食防止剤の量は、約0.01重量%から約5重量%まで変動し得る。

【0097】

極圧添加剤の代表例は、これらに限定されないが、硫化動物性又は植物性脂肪又は油、硫化動物性又は植物性脂肪酸エステル、リンの三価酸又は五価酸の完全又は部分エステル化エステル、硫化オレフィン、ジヒドロカルビルポリスルフィド、硫化ディールスーアルダー付加体、硫化ジシクロペンタジエン、脂肪酸エステル及び単不飽和オレフィンの硫化又は共硫化混合物、脂肪酸、脂肪酸エステル及び α オレフィンの共硫化ブレンド、官能性置換ジヒドロカルビルポリスルフィド、チアールアルデヒド、チアールケトン、エピチオ化合物、硫黄含有アセタール誘導体、テルペン及び非環式オレフィンの共硫化ブレンド、並びにポリスルフィドオレフィン生成物、リン酸エステル又はチオリン酸エステルのアミン塩等、並びにそれらの混合物を含む。極圧添加剤の量は、約0.01重量%から約5重量%まで変動し得る。

40

50

【0098】

上記添加剤のそれぞれは、使用される場合、潤滑剤に所望の特性を付与するために機能的に効果的な量で使用される。したがって、例えば、添加剤が無灰分散剤である場合、この無灰分散剤の機能的に効果的な量は、潤滑剤に所望の分散特性を付与するために十分な量となる。一般に、使用される場合、これらの添加剤のそれぞれの濃度は、別段に指定されない限り、潤滑油組成物の総重量を基準として、約0.001重量%から約20重量%、一実施形態においては約0.01重量%から約10重量%までの範囲であってもよい。

【0099】

所望に応じて、重作業用ディーゼルエンジン潤滑油添加剤は、添加剤パッケージ、又は添加剤が実質的に不活性な通常は液体の有機希釈剤、例えば鉱物油、ナフサ、ベンゼン、トルエン若しくはキシレン等に組み込まれて添加剤濃縮物を形成した濃縮物として提供されてもよい。これらの濃縮物は、通常、約20重量%から約80重量%のそのような希釈剤を含有する。典型的には、100℃で約4cStから約8.5cSt、好ましくは100℃で約4cStから約6cStの粘度を有する中性油が希釈剤として使用されるが、合成油、並びに添加剤及び最終潤滑油と適合する他の有機液体もまた使用され得る。添加剤パッケージは、典型的には、過半量の潤滑粘度の油の必要量との直接的な組合せを容易化するために望ましい量及び比率で、上記の様々な添加剤の1種又は複数種を含有する。

【0100】

以下の制限されない例は、本発明を例示する。

(例1)

【0101】

ヤシ油脂肪酸メチルとジエタノールアミン（DEA／ヤシ油脂肪酸メチル投入モル比：0.9）とを、約150℃で約4時間反応させることにより、摩擦調整剤を調製した。残留メタノールを除去し、生成物をC₉芳香族溶媒で希釈した。乳化破壊剤を添加して、75%の摩擦調整剤、23%の芳香族溶媒、及び2%の乳化破壊剤を含む最終生成物を形成した。

【0102】

比較油A

典型的な重作業用ディーゼルエンジン油を、試験用の基準油として調製した。この油は、典型的な量の分散剤、洗浄剤、酸化防止剤、ジチオリン酸亜鉛、消泡剤、流動点降下剤及び分散剤VIIを含有した。

油1

【0103】

100重量部の比較油Aを2重量部の例1の反応生成物でトップ処理（top-treat）することにより、潤滑油組成物を調製した。

【0104】

比較油B

100重量部の比較油Aを、1000ppmモリブデンの最終添加率を得るように既知の摩擦調整剤である1.6重量部のジチオカルバミン酸モリブデン添加剤でトップ処理することにより、潤滑油組成物を調製した。

【0105】

試験

【0106】

大量の煤を含む油のMTM摩擦試験－異なる摺動速度

【0107】

摩擦性能の評価

【0108】

油1及び比較油Aの潤滑油組成物を、Mini Traction Machine（MTM）ベンチ試験において、それらの摩擦特性に関して試験した。このベンチ試験において、摩擦性能は、所与の摺動速度における摩擦係数（COF）として測定される。より

10

20

30

40

50

低いC o Fは、油のより良好な摩擦性能に相当する。MTM装置は、P C S I n s t r u m e n t s社製であり、ボール（直径1／4インチ、52100鋼）が回転ディスク（52100鋼）に対して負荷されて動作する。条件は、約14Nの負荷、約5mm／sから3800mm／sの速度（10分間隔で3800mm／s、2000mm／s、1000mm／s、100mm／s、20mm／s、10mm／s及び5mm／s）、約116℃の温度、並びに9％（全潤滑剤質量として）の添加煤、すなわち91グラムの試験油＋9グラムの煤を使用する。

【0109】

試験油に添加される煤は、ディーゼル試験エンジンの排気から得られる。煤は、油への添加前に溶媒で洗浄される。煤は、摩擦が試験される直前に、ホモジナイザを使用して、試験される油に添加される。

10

【0110】

7つの異なる摺動速度における平均C o Fを、油1及び比較油Aに関して以下の表I I Iに示す。

【表3】

表I I I
様々な摺動速度に対するMTMデータ

摺動速度 (mm/s)	油1の 平均C o F	比較油Aの 平均C o F
3800	0.110	0.102
2000	0.134	0.124
1000	0.138	0.143
100	0.150	0.171
20	0.141	0.168
10	0.132	0.174
5	0.126	0.178

20

30

データは、本発明による摩擦調整剤でトップ処理された潤滑油組成物が、摩擦低減特性が特に望ましいより低い摺動速度の場合において、大量の煤を含む環境中で低減された摩擦を提供したことを実証している。

【0111】

大量の煤を含む油のMTM摩擦試験－5mm／sの摺動速度

【0112】

比較油A、比較油B、及び油1の潤滑油組成物を、本明細書において上述したように、MTMベンチ試験においてそれらの摩擦性能に関して試験した。試験の条件は、約14Nの負荷、約5mm／sの速度、約116℃の温度、及び9％（全潤滑油質量として）の添加煤、すなわち91グラムの試験油＋9グラムの煤を使用する。試験期間は、70分であった。このベンチ試験において、摩擦性能は、時間の関数としてのC o Fとして測定される。より低いC o Fは、油のより良好な摩擦性能に相当する。3種の異なる油の平均C o Fを、以下の表I Vに示す。

40

【表 4】

表 I V
5 mm/s の摺動速度に対する MTM データ

油	比較油 A	比較油 B	油 1
平均 C o F	0.175	0.157	0.121

10

この結果は、本発明による摩擦調整剤を含有する油 1 の潤滑油組成物が、比較油 A の基準調合物と比較して、大量の煤を含む環境中で低減された摩擦を提供することを実証している。さらに、本発明による摩擦調整剤を含有する油 1 の潤滑油組成物は、既知の摩擦調整剤としてジチオカルバミン酸モリブデンを含有する比較油 B の潤滑油組成物と比較して、大量の煤を含む環境中で大きく低減された摩擦を提供する。

【0113】

トヨタ 2 Z R - F E エンジンにおける少量の煤を含む油の燃費試験

【0114】

比較油 A 及び B 並びに油 1 の潤滑油組成物を、ガソリンエンジン試験においてそれらの燃費性能に関して試験した。ガソリンエンジンは、運転中、あるとしても非常に僅かな測定可能量の煤を生成することが知られている。エンジンは、トヨタ 2 Z R - F E 1.8 L インライン 4 気筒構成である。トルク計は、エンジンのモーターとクランクシャフトとの間に位置し、標準油と候補油との間で % トルク 変化を測定する。100℃ 及び 80℃ の油温並びに 750 R P M から 2000 R P M までのエンジン速度における % トルク 変化のデータを測定する。より低い % トルク 変化は、より良好な燃費を反映している。この試験のトルクデータを、以下の表 V に記載する。

20

【表 5】

表 V

	100℃ 1750RPM	100℃ 2000RPM	80℃ 750RPM	80℃ 850RPM
比較油 A	3.00%	3.20%	2.05%	2.56%
比較油 B	1.46%	1.83%	0.36%	0.79%
油 1	1.83%	2.12%	0.71%	1.43%

30

結果は、本発明による摩擦調整剤を含有する油 1 の潤滑油組成物が、摩擦調整剤として既知のジチオカルバミン酸モリブデンを含有する比較油 B の潤滑油組成物と比較して、少量の煤を含む環境中で低減された摩擦を提供しないことを実証している。したがって、データは、大量の煤を含む重作業用ディーゼルエンジンにおいて摩擦調整剤がどのように機能するかに関しては、予測不可能であることを示している。

【0115】

本明細書において開示される実施形態に対して、様々な修正を行うことができることが理解される。したがって、上記説明は、限定的に解釈されるべきではなく、単に好ましい実施形態の例示として解釈されるべきである。例えば、上述され、本発明を実践するため

40

50

の最良の形態として実施される機能は、例示のみを目的とする。当業者によって、本発明の範囲及び本質から逸脱せずに、他の構成及び方法が実施されてもよい。さらに、当業者には、本明細書に添付される特許請求の範囲及び本質に含まれる他の修正が想定される。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2012/028306
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C10M 133/04(2006.01)i, C07C 69/80(2006.01)i, C10M 169/04(2006.01)i, C10L 1/222(2006.01)i, C10N 30/06(2006.01)n</i>		
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) C10M 133/04; C10M 129/48; C10M 133/12; C10M 139/06; C10M 141/06; C10M 159/12; C10M 141/12		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: heavy duty diesel engine, lubricating, viscosity, ashless friction modifier, fatty acid ester, alkanolamine		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2004/0192565 A1 (THIEL et al.) 30 September 2004 See the abstract: claims: paragraphs [0013], [0014] and [0064].	1-3, 15
Y	US 2003/0134758 A1 (BOVINGTON et al.) 17 July 2003 See the abstract: claims: paragraphs [0037]-[0059].	1-3, 15
A	US 5282991 A (WADDOUPS et al.) 01 February 1994 See the abstract: claims: column 10, line 61 - column 17, line 24.	1-3, 15
A	US 6174842 B1 (GATTO et al.) 16 January 2001 See the abstract: claims: column 4, line 48 - column 5, line 29.	1-3, 15
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family 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 application or patent 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 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 OCTOBER 2012 (30.10.2012)		Date of mailing of the international search report 31 OCTOBER 2012 (31.10.2012)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer SEO Sang Yong Telephone No. 82-42-481-5576 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2012/028306

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 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:
3. ☒ Claims Nos.: 4-14
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 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 and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2012/028306

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2004/0192565 A1	30.09.2004	CA 2461894 A1 EP 1462509 A2 EP 1462509 A3 JP 2004-300440 A SG 116537 A1	28.09.2004 29.09.2004 22.06.2005 28.10.2004 28.11.2005
US 2003/0134758 A1	17.07.2003	CA 2414918 A1 CN 1427069 A0 EP 1321507 A1 EP 1323816 A1 JP 2003-221589 A SG 115511 A1	21.06.2003 02.07.2003 25.06.2003 02.07.2003 08.08.2003 28.10.2005
US 5282991 A	01.02.1994	EP 0330523 A2 EP 0330523 A3 EP 0330523 B1 JP 01-304186 A JP 2753585 B2 US 05021173 A	30.08.1989 18.07.1990 09.08.1995 07.12.1989 20.05.1998 04.06.1991
US 6174842 B1	16.01.2001	AU 2000-20726 A1 AU 2000-20726 B2 CA 2299229 A1 CA 2299229 C CN 1175091 C0 CN 1268556 A0 EP 1041134 A2 EP 1041134 A3 JP 2000-290675 A JP 3507915 B2 KR 10-0356073 B1 SG 76648 A1	05.10.2000 20.03.2003 30.09.2000 22.07.2003 10.11.2004 04.10.2000 04.10.2000 19.09.2001 17.10.2000 15.03.2004 11.10.2002 21.11.2000

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 1 0 M 133/16	(2006.01)	C 1 0 M 133/16		
C 1 0 N 30/00	(2006.01)	C 1 0 N 30:00	Z	
C 1 0 N 40/25	(2006.01)	C 1 0 N 40:25		

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN

(72)発明者 バーラ、ガウラブ
アメリカ合衆国、カリフォルニア州 9 4 5 8 3、サン・ラモン、ボリンジャー・キャニオン・ロード 6 0 0 1

(72)発明者 ヤマグチ、エレイン エス.
アメリカ合衆国、カリフォルニア州 9 4 5 8 3、サン・ラモン、ボリンジャー・キャニオン・ロード 6 0 0 1

(72)発明者 スエン、ヤット ファン
アメリカ合衆国、カリフォルニア州 9 4 5 8 3、サン・ラモン、ボリンジャー・キャニオン・ロード 6 0 0 1

(72)発明者 ミラー、トレバー
アメリカ合衆国、カリフォルニア州 9 4 5 8 3、サン・ラモン、ボリンジャー・キャニオン・ロード 6 0 0 1

(72)発明者 シマール、フランソワ
アメリカ合衆国、カリフォルニア州 9 4 5 8 3、サン・ラモン、ボリンジャー・キャニオン・ロード 6 0 0 1

Fターム(参考) 4H104 BA03A BA04A BA07A BB08A BB31R BB34R BE04C BE04R BE11C BG15A
DA02A DA06A DA06R DB01C LA20 PA42