

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2023-554371

(P2023-554371A)

(43)公表日 令和5年12月27日(2023.12.27)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
C 1 0 M 137/04 (2006.01)	C 1 0 M 137/04	4 H 1 0 4
C 1 0 N 40/25 (2006.01)	C 1 0 N 40:25	
C 1 0 N 40/26 (2006.01)	C 1 0 N 40:26	
C 1 0 N 30/12 (2006.01)	C 1 0 N 30:12	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全23頁)

(21)出願番号	特願2023-536329(P2023-536329)	(71)出願人	522178393
(86)(22)出願日	令和3年12月10日(2021.12.10)		トタルエナジー・ワンテック
(85)翻訳文提出日	令和5年8月10日(2023.8.10)		TOTAL ENERGIES ONET
(86)国際出願番号	PCT/EP2021/085254		ECH
(87)国際公開番号	WO2022/128802		フランス国, 9 2 4 0 0 クルボワ,
(87)国際公開日	令和4年6月23日(2022.6.23)		プラス ジュアン ミイエ 2, ラ デファ
(31)優先権主張番号	20214198.2		ンス 6
(32)優先日	令和2年12月15日(2020.12.15)	(74)代理人	100087941
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		弁理士 杉本 修司
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA ,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く	(74)代理人	100112829
			弁理士 堤 健郎
		(74)代理人	100142608
			弁理士 小林 由佳
		(74)代理人	100155963
			弁理士 金子 大輔
			最終頁に続く

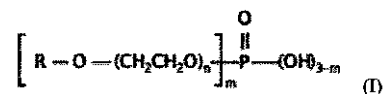
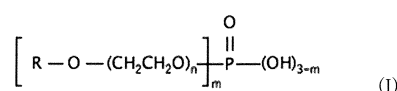
(54)【発明の名称】 エンジン内の金属部品の腐食および／または摩擦腐食を防止するための、潤滑組成物におけるアルコールエトキシレートリン酸エステルの使用

(57)【要約】

【課題】エンジン、典型的には、2ストロークエンジン、特に、船舶用2ストロークエンジンの金属部品の、腐食および／または摩擦腐食に対する保護を改善することのできる潤滑剤組成物、その使用、および方法を提供する。

【解決手段】潤滑剤組成物は、70～99.99%の、少なくとも1種の基油と、0.01～30%の、式(I)の少なくとも1種のアルコールエトキシレートリン酸エステル化合物と、を含有する。本発明は、さらに、式(I)の化合物の、燃焼エンジンの金属部品の腐食および／または摩擦腐食を防止および／または減少および／または抑制および／または遅延させるための使用に関する。

【化1】

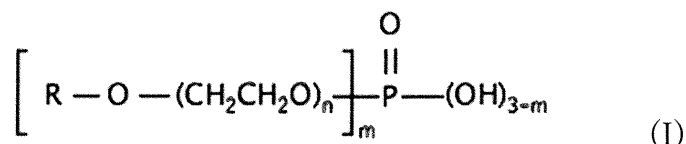


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 種の基油を含有する潤滑剤組成物中での、式 (I) のアルコールエトキシレートリン酸エステル化合物の、燃烧エンジンの金属部品の腐食および／または摩擦腐食を防止および／または減少および／または抑制および／または遅延させるための使用。

【化 1】



10

(式中、R は、炭素数 10～14 の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基であり、m は、1～3 の整数（好ましくは、1 または 2 の整数）であり、n は、6 以上の整数である。)

【請求項 2】

請求項 1 に記載の使用において、式 (I) について、R が、炭素数 10～14 の直鎖状のアルキル基である、使用。

20

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の使用において、式 (I) について、R が、C13 アルキルである、使用。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の使用において、式 (I) について、n が、6～14（好ましくは 6～12、より好ましくは 6～8）の整数である、使用。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の使用において、式 (I) について、R が、C13 アルキルであり、n が、6 であり、m が、1 または 2 である、使用。

【請求項 6】

請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の使用において、式 (I) のアルコールエトキシレートリン酸エステル化合物の量が、前記潤滑剤組成物の総重量に対して 0.01～30 重量%である、使用。

30

【請求項 7】

請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の使用において、前記潤滑剤組成物が、さらに、当該潤滑剤組成物の総重量に対して 3～40 重量%の、中性清浄剤及び過塩基性清浄剤から選択される少なくとも 1 種の清浄剤を含有する、使用。

【請求項 8】

請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の使用において、前記潤滑剤組成物が、さらに、当該潤滑剤組成物の総重量に対して 0.01～10 重量%の、分散剤を含有する、使用。

40

【請求項 9】

請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の使用において、前記エンジンの前記金属部品の不動態化するための、使用。

【請求項 10】

請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の使用において、前記エンジンが、船舶用 2 ストロークエンジンである、使用。

【請求項 11】

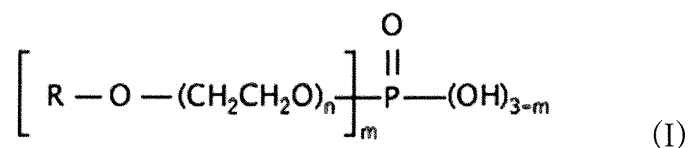
燃烧エンジンの金属部品の腐食および／または摩擦腐食を減少および／または抑制および／または防止および／または遅延させる方法であって、

式 (I) の化合物を前記エンジンに適用する工程、

50

を少なくとも備える、方法。

【化 2】



10

(式中、Rは、炭素数10～14の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基であり、mは、1～3の整数(好ましくは、1または2の整数)であり、nは、6以上の整数である。)

【請求項12】

請求項11に記載の方法において、式(I)の化合物が、少なくとも基油を含有する潤滑剤組成物中のものとして適用される、方法。

【請求項13】

請求項11または12に記載の方法において、前記エンジンが、船舶用2ストロークエンジンである、方法。

【請求項14】

20

請求項11から13のいずれか一項に記載の方法において、前記金属部品が、シリンダまたはピストンである、方法。

【請求項15】

請求項11から14のいずれか一項に記載の方法において、前記金属部品が、鋳鉄製である、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規の潤滑剤組成物、特に、エンジン内に用いる潤滑剤組成物、とりわけ、船舶用エンジン内に用いる潤滑剤組成物に関する。これらの潤滑剤組成物は、エンジン内(特に、2ストロークエンジン内、例えば、船舶用2ストロークエンジン内)の、金属部品の腐食および／または摩擦腐食を防止するのに極めて有用である。本発明は、さらに、エンジン(特に、2ストロークエンジン、例えば、船舶用2ストロークエンジン)の、金属部品を不動態化する方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

潤滑剤の主な役割は、摩擦を軽減することである。しかしながら、潤滑油の効果的な利用には、耐酸化性や耐腐食性などの追加の特性がしばしば必要になる。例えば、船舶用ディーゼルエンジンなどの大型ディーゼルエンジンに用いられる潤滑剤が経験する動作条件の中には、特別な配慮を要するものがしばしば存在する。

40

【0003】

低速2ストローククロスヘッド型エンジンに用いられる船舶用オイルには、2種類に大別される。一方は、シリンダーピストンアセンブリの潤滑を確実なものにするシリンダ油であり、他方は、シリンダーピストンアセンブリ以外の全可動部品の潤滑を確実なものにするシステム油である。シリンダーピストンアセンブリの中では、酸性ガスを含む燃焼残渣が潤滑油と接触する。

【0004】

船舶用ディーゼルエンジンは陸用ディーゼルエンジンよりも作動条件が厳しくいため、燃料の硫黄分が一般的に高くなっている。船舶用エンジンのクランクケースに用いられる潤滑剤が経験する動作条件の中には、腐食に対する保護を要するものがしばしば存在する

50

。潤滑剤組成物の防錆性や防食性を向上させるため、様々な添加剤が使用されてきた。

【0005】

2011年以降、環境への懸念により、船舶用エンジンからの排出を規制する新たな規則が整備されてきた。このような排出は高硫黄分の船舶用燃料の燃焼によるものであり、人間の健康や環境にとって有害な二酸化硫黄や微粒子（ダスト）の排出というかたちの大気汚染に繋がる。エンジン内部の腐食は、微粒子排出問題の一原因となる。超低負荷（最大負荷の25%以下）でのエンジン運転時には、過剰な腐食の存在、さらには、未対策の腐食が圧倒的要因となる。最新型の既存のエンジン設計であっても、ますます厳格な設計となっていることが理由となってこの過剰な腐食について問題となる。仮に、近い将来、 SO_x 排出に関する規則を遵守するために船舶用エンジン用燃料の硫黄水準が下げられたとしても、腐食の問題は、多くのエンジン作業員、特に、2ストロークエンジンの作業員にとって未解決のままである。

10

【0006】

燃料油の燃焼により、上記酸性ガスが生じる。特に、硫黄酸化物類（ SO_2 、 SO_3 ）が挙げられるが、これらは、燃焼ガス中および／または油中に存在する水分と接触して加水分解される。この加水分解により、亜硫酸（ H_2SO_3 ）や硫酸（ H_2SO_4 ）が発生する。これらの酸類はエンジン内で凝縮し易いため、金属を腐食させたり接続部やライニング部分などの主要部品を破壊する可能性がある。硝酸などの他種の酸類や、1つ以上のカルボン酸官能部を有する化合物類や、これらの酸同士の組合せも、エンジン部品の腐食および／または摩擦腐食の原因となる場合がある。

20

【0007】

酸による腐食は、セグメントーピストンーライナー区域の摩擦系で発生する。潤滑下のエンジン内の同部分で見受けられる摩擦は、往復動摺動型摩擦である。

【0008】

エンジン駆動時には、シリンダ油がシリンダ上で広がり、ピストンとシリンダ壁の間に薄い油膜を形成する。この膜は、3つの機能を果たす：

- －双方の表面同士を確実に隔絶することで密着摩耗を防止する；
- －燃焼室内で生じた硫酸の液滴について、これがシリンダに到達して腐食および／または摩擦腐食による摩耗を引き起こすよりも先に中和する；
- －各表面に生じ得る堆積物を分散させて清浄に維持する。

30

【0009】

今日使用されているエンジン用潤滑剤組成物、特に、船舶用エンジン用潤滑剤組成物は、分散剤と過塩基性清浄剤を添加した基油を含む。上記のような保護を確実に行うためにも、使用する潤滑剤組成物は、（特に酸を中和する目的の）十分な塩基性を有するものでなければならないことから、同組成物には、多量の清浄剤を適用することになる。

【0010】

潤滑油の中和能力は、塩基度によって特徴付けられる塩基価（BN）で測定される。これは、ASTM D-2896に準じて測定されるものであり、潤滑油1gあたりの水酸化カリウムのミリグラム当量として表現される（「mg KOH/g」または「BNポイント」とも称される）。BNは、シリンダ油の塩基度を使用される燃料油の硫黄分に合わせて調節することを可能にする一般的な尺度であり、当該燃料中に含まれ、燃焼や加水分解によって硫酸に変換され得る硫黄を全て中和することができるようにするためのものである。

40

【0011】

つまり、船舶用燃料油の硫黄分が多いほど、油のBNを高くする必要がある。

【0012】

一般的に、このような塩基度は、中性清浄剤および／または不溶性金属塩（特に、金属炭酸塩類：metallic carbonates）によって過塩基化された清浄剤で付与される。主にアニオン系である清浄剤は、不溶性金属塩の粒子が懸濁状態に維持されてなるミセルを形成する、例えばサリチレート（salicylate）、フェネート（phenate）、スルホネー

50

ト (sulphonate)、カルボキシレート (carboxylate) 系等の金属石鹸である。通常の中性清浄剤の固有 BN は、典型的に、 150 mg KOH/g 未満であり、通常の過塩基性清浄剤の固有 BN は、標準的に、 $150 \sim 700 \text{ mg KOH/g}$ である。潤滑剤組成物中でのこれらの重量 % は、所望の BN 水準に応じて選択される。

【0013】

今日、高硫黄分 (3.5 重量 % 以下) の燃料油に対しては、BN が $70 \sim 140$ の船舶用潤滑剤が用いられる。低硫黄分 (0.5 重量 %) の燃料油に対しては、BN が $10 \sim 70$ の船舶用潤滑剤が用いられる。これら双方のいずれの場合においても、船舶用潤滑剤の中性清浄剤および／または過塩基性清浄剤により付与される塩基性部位が必要な濃度に達することで、中和能力が十分なものとなる。

10

【0014】

一般的に言って、過塩基性清浄剤は、炭酸カルシウム CaCO_3 のコアが界面活性剤の層で被覆されたものである。炭酸カルシウムが硫酸と反応すると、とりわけ硫酸カルシウム (CaSO_4) が生じる。溶媒中の硫酸が減少することで、エンジン部品が腐食および／または摩擦腐食に対して保護される。

【0015】

しかしながら、潤滑剤組成物中の清浄剤の量が増えると、エンジンの金属部品 (特に、船舶用 2 ストロークエンジンなどの 2 ストロークエンジンのシリンダ) の研磨 (あるいは、アブレイブ摩耗) による表面摩耗の原因となる CaCO_3 や CaSO_4 の粒子数が増加する。

20

【0016】

その一方、今日上市されている潤滑剤組成物では、交互摺動型摩耗の場合に、エンジンの金属部品の腐食および／または摩擦腐食からの保護 (特に、2 ストロークエンジンの金属部品の摩擦腐食に対する保護) が完全かつ満足のいくものにならない。

【0017】

そのため、エンジン、特に、2 ストロークエンジン、例えば、船舶用 2 ストロークエンジンの金属部品の、腐食および／または摩擦腐食に対する保護を改善することのできる潤滑剤組成物が求められている。さらに、塩基度指数が下げられた潤滑剤組成物も求められている。

【0018】

本発明の目的の一つは、エンジン、典型的には、2 ストロークエンジン、特に、船舶用 2 ストロークエンジンの金属部品の、腐食および／または摩擦腐食に対する保護を改善することのできる潤滑剤組成物を提供することである。

30

【0019】

特許文献 1 (US2003/176299) には、リン酸エステルと硫黄化合物の組合せで構成される、潤滑剤用の耐摩耗極圧添加剤が開示されている。

【0020】

特許文献 2 (EP3473695) には、基油、脂肪族アルコールのアルコキシル化されたリン酸エステル、および脂肪族アルコールのアルコキシル化されていないリン酸エステルを含有する潤滑剤組成物が開示されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0021】

【特許文献 1】 US2003/176299

【特許文献 2】 EP3473695

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0022】

驚くべきことに、本願の出願人は、下記の式 (I) のアルコールエトキシレートリン酸エステルが、船舶用エンジン用潤滑剤組成物中、特に、船舶用 2 ストロークエンジン用

50

潤滑剤組成物中の防食剤として、特筆すべき特性を有することを見出した。特に、下記の式（Ⅰ）のアルコールエトキシレートリン酸エステルは、船舶用エンジン用潤滑剤組成物（特に、船舶用２ストロークエンジン用潤滑剤組成物）中の防摩擦腐食剤として、特筆すべき特性を有する。また、下記の式（Ⅰ）のアルコールエトキシレートリン酸エステルにより、潤滑剤組成物の塩基度指数が（従来技術の潤滑剤組成物と比べて）低下した潤滑剤組成物が提供される。

【課題を解決するための手段】

【００２３】

より具体的には述べると、本発明は、２ストロークエンジン用シリンダ油、特に、船舶用２ストロークエンジン用シリンダ油に関する。

10

【００２４】

その他のさらなる目的や利点は、本発明についての以下の説明に目を通すことで明らかになる。

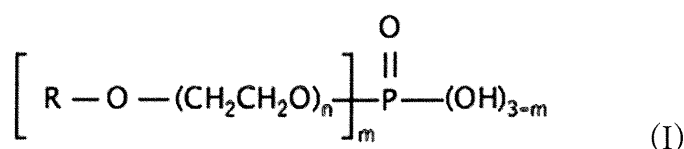
【００２５】

本発明は、少なくとも１種の基油を含有する潤滑剤組成物中での、式（Ⅰ）のアルコールエトキシレートリン酸エステル化合物の、燃焼エンジンの金属部品の腐食および／または摩擦腐食を防止および／または減少および／または抑制および／または遅延させるための使用に関する。

【００２６】

【化１】

20



30

【００２７】

（式中、Rは、炭素数１０～１４の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基であり、mは、１～３の整数であり、nは、６以上の整数である。）

【００２８】

好適な一実施形態では、式（Ⅰ）について、mが、１または２の整数である。

【００２９】

好適な一実施形態では、式（Ⅰ）について、Rが、炭素数１０～１４の直鎖状のアルキル基である。好ましくは、式（Ⅰ）について、Rが、C₁₃アルキルである。

【００３０】

好適な一実施形態では、式（Ⅰ）について、nが、６～１４、好ましくは６～１２、より好ましくは６～８の整数である。

40

【００３１】

好ましくは、式（Ⅰ）について、Rが、C₁₃アルキルであり、nが、６であり、mが、１または２である。

【００３２】

有利には、前記潤滑剤組成物中に存在する、式（Ⅰ）のアルコールエトキシレートリン酸エステル化合物の量が、当該潤滑剤組成物の総重量に対して０．０１～３０重量％である。

【００３３】

有利には、前記潤滑剤組成物が、さらに、当該潤滑剤組成物の総重量に対して３～４０

50

重量%の、中性清浄剤及び過塩基性清浄剤から選択される少なくとも1種の清浄剤を含有する。

【0034】

好ましくは、前記潤滑剤組成物が、さらに、当該潤滑剤組成物の総重量に対して0.01～10重量%の、分散剤を含有する。

【0035】

本発明の一態様において、後で詳述する先述の式(I)のアルコールエトキシレートリン酸エステル化合物は、前記燃焼エンジンの前記金属部品を不動態化するために使用される。

【0036】

有利には、同態様の燃焼エンジンは、船舶用2ストロークエンジンである。

【0037】

本発明は、さらに、燃焼エンジンの金属部品の腐食および／または摩擦腐食を減少および／または抑制および／または防止および／または遅延させる方法であって、後で詳述する先述の式(I)の化合物を前記エンジンに適用する工程、を少なくとも備える、方法に関する。

【0038】

好ましくは、式(I)の化合物が、後で詳述する先述の潤滑剤組成物中のものとして適用される。

【0039】

好ましくは、前記燃焼エンジンが、船舶用2ストロークエンジンである。

【0040】

好ましくは、前記金属部品が、シリンダまたはピストンである。

【0041】

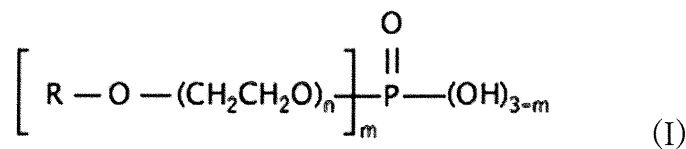
好ましくは、前記金属部品が、鋳鉄製である。

【0042】

好ましくは、本発明は、70～99.99%の、少なくとも1種の基油と、0.01～30%の、式(I)の少なくとも1種のアルコールエトキシレートリン酸エステル化合物と、を含有する、潤滑剤組成物に関する。

【0043】

【化2】



【0044】

(式中、Rは、炭素数10～14の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基であり、mは、1～3の整数であり、nは、6以上の整数である。)

【発明を実施するための形態】

【0045】

1つ以上の構成／構成要素を連ねる「本質的に～からなる」や「本質的に～で構成される」という表現は、明記した構成要素やステップ／工程／過程以外にも、本発明の特性や特徴に実質影響を及ぼさない構成要素やステップ／工程／過程が本発明の方法や物品に含まれていてもよいということを意味する。

【0046】

「X～Y」という表記は、特記しない限り、境界値を含むものとする。この表記は、対象範囲にXとYの値、さらに、XとYのあいだの全ての値が含まれることを意味する。

【0047】

「アルキル」とは、飽和ヒドロカルビル鎖を意味し、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。

【0048】

「アルケニル」とは、少なくとも1つの不飽和部、好ましくは炭素－炭素二重結合を含むヒドロカルビル鎖を意味し、直鎖状、分岐鎖状または環状のいずれであってもよい。

【0049】

「アリール」は、芳香族ヒドロカルビル官能基を意味する。同官能基は、単環式、多環式のいずれであってもよい。アリール基としては、例えば、フェニル、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、テトラセン等が挙げられる。

【0050】

「アラルキル」とは、アルキル鎖に結合した芳香族炭化水素官能基（好ましくは単環式芳香族炭化水素官能基）を有するヒドロカルビル基を意味する。アラルキル基は、アリール部位またはアルキル部位を介して残りの分子に結合することが可能である。

【0051】

「ヒドロカルビル」とは、アルキル、アルケニル、アリール及びアラルキルから選択される化合物または同化合物の断片を意味する。ヒドロカルビル基の中には、ヘテロ原子を有するものがある。

【0052】

「アルカンジイル」とは、脂肪族炭化水素の別々の炭素原子から2つの水素原子を除去することで得られる2価の基を意味する。

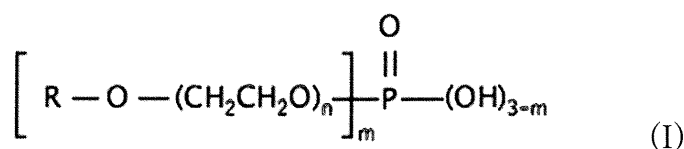
【0053】

（式（I）のアルコールエトキシレートリン酸エステル化合物）

本発明に従って使用されるアルコールエトキシレートリン酸エステル化合物は、式（I）の化合物類から選択される。

【0054】

【化3】



【0055】

（式中、Rは、炭素数10～14の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基であり、mは、1～3の整数であり、nは、6以上の整数である。）

【0056】

式（I）のアルコールエトキシレートリン酸エステル化合物は、1種の化合物単独であってもよいが、Rを別々の基として且つ／或いはmおよび／またはnを別々の値とした式（I）の化合物類の混合物で構成されたものであってもよい。

【0057】

有利には、式（I）について、Rが、炭素数10～14の直鎖状のアルキル基である。好適な一実施形態では、Rが、C₁₃アルキル基である。

【0058】

有利には、式（I）について、 m が1または2である。 m が1であるとき、式（I）の化合物はリン酸モノエステルである。 m が2であるとき、式（I）の化合物はリン酸ジエステルである。本発明の一実施形態において、式（I）のアルコールエトキシレートリン酸エステル化合物は、モノエステル化合物とジエステル化合物の混合物である。

【0059】

有利には、式（I）について、 n が6～14、好ましくは6～12、より好ましくは6～8の整数である。

【0060】

好ましい一実施形態において、前記アルコールエトキシレートリン酸エステルは、トリデシルアルコールエトキシレートリン酸エステル（ $n=6$ ）である。

10

【0061】

式（I）のアルコールエトキシレートリン酸エステルは、当業者にとって既知のものである任意の方法で調製することが可能である。例えば、式（I）の化合物は、リン酸などのリン酸エステル化剤（phosphating agent）と脂肪族アルコールエトキシレート類（fatty alcohol ethoxylates）との反応によって調製され得る。脂肪族アルコールエトキシレート類は、合成、天然のいずれの脂肪族アルコール類に基づいたものであってもよい。合成のアルコールエトキシレート類の場合は、合成アルコールを直接エトキシ化することによってエトキシレートにするのに対し、天然の脂肪族アルコール類の場合は、まず還元によって飽和化させてからエトキシ化することでエトキシレートにする。反応生成物には、本発明にかかる式（I）の化合物以外に、残留アルコールや残留リン酸が含まれる場合もある。

20

【0062】

式（I）のアルコールエトキシレートリン酸エステル化合物は、塩形態、例えば、アミン塩、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等の形態であってもよい。

【0063】

好適には、前記潤滑剤組成物中に存在する、式（I）のアルコールエトキシレートリン酸エステル化合物またはその塩の量が、当該潤滑剤組成物の総重量に対して0.01～30重量%、好ましくは0.1～30重量%、好ましくは0.5～10重量%、なおいっそう好ましくは1～8重量%であり得る。

30

【0064】

（基油）

一般的に言って、本発明にかかる潤滑油組成物は、第一の成分として、「基油」とも称される潤滑用粘度を有する油を含有する。本明細書で用いる基油は、例えば、エンジンオイル、船舶用シリンダ油、作動油、ギア油などの機能性流体、オートマチックトランスミッション流体などのようなトランスミッション流体、タービン用潤滑剤、トランクピストンエンジン油、圧縮機潤滑剤、金属加工用潤滑剤や、その他の潤滑剤組成物やグリース組成物等の任意の用途の潤滑油組成物を処方するにあたって使用される、現在知られているか又は今後見出されるどのような潤滑用粘度を有する油であってもよい。

【0065】

有利には、本発明にかかる潤滑剤組成物は、船舶用エンジン用潤滑油組成物であり、好ましくは、船舶用2ストロークエンジン用潤滑油組成物である。

40

【0066】

一般的に言って、本発明にかかる潤滑剤組成物を処方するにあたって使用される「基油」とも称される油は、鉱物由来、合成由来または植物由来の油、あるいは、これらの混合物であり得る。本願において一般的に使用される鉱物油または合成油は、次にまとめるAPI分類に定められたいずれかの種別に属する：

【0067】

50

【表 1】

	飽和分 (重量%)	硫黄分 (重量%)	粘度指数 (VI)
グループ 1 鉱物油	<90%	>0.03%	$80 \leq VI < 120$
グループ 2 水素化分解油	$\geq 90\%$	$\leq 0.03\%$	$80 \leq VI < 120$
グループ 3 水素化異性化油	$\geq 90\%$	$\leq 0.03\%$	≥ 120
グループ 4	P A O 類		
グループ 5	グループ 1 ～ 4 に含まれない基油		

10

20

【0068】

グループ 1 の鉱油は、所定のナフテン系またはパラフィン系の原油を分留した後、その留分を溶剤抽出、溶剤脱ろう、触媒脱ろう、水素化处理、水添処理などの方法で精製することによって調製され得る。

【0069】

グループ 2 およびグループ 3 の基油は、より厳しい精製方法、例えば、水素化处理と水素化分解と水添処理と触媒脱ろうの組合せによって調製される。グループ 4 およびグループ 5 の合成基油としては、例えば、ポリ α オレフィン類、ポリブテン類、ポリイソブテン類、アルキルベンゼン類等が含まれる。

30

【0070】

以上の基油は、単独でも、混合物としても使用されてよい。鉱物油と合成油を併用してもよい。

【0071】

本発明の潤滑剤組成物の、S A E J 3 0 0 分類に準ずる粘度等級は、S A E - 4 0 から S A E - 6 0 であり、一般的には、1 0 0 °C での動粘度が $16.3 \sim 21.9 \text{ mm}^2/\text{s}$ に相当する S A E - 5 0 である。

【0072】

等級 4 0 の油は、1 0 0 °C での動粘度が $12.5 \sim 16.3 \text{ mm}^2/\text{s}$ である。

40

【0073】

等級 5 0 の油は、1 0 0 °C での動粘度が $16.3 \sim 21.9 \text{ mm}^2/\text{s}$ である。

【0074】

等級 6 0 の油は、1 0 0 °C での動粘度が $21.9 \sim 26.1 \text{ mm}^2/\text{s}$ である。

【0075】

当該技術分野での用途としては、1 0 0 °C での動粘度が $18 \sim 21.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、好ましくは $19 \sim 21.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ の、船舶用 2 ストロークディーゼルエンジン用シリンダ油の処方が好ましい。

【0076】

このような粘度は、例えばニュートラル基油 (Neutral Solvent bases) (例えば、

50

500NS、600NS等)やブライトストック基油(Brightstock)のようなグループ1の鉱物基油からなる基油を、添加剤と混合することで達成され得る。これ以外にも、添加剤と混合したときにSAE-50等級に対応した粘度となる鉱物基油、合成基油、植物基油の任意の組合せが用いられてよい。

【0077】

典型的に言って、従来の船舶用低速2ストロークディーゼルエンジン用のシリンダ潤滑剤の処方物は、(SAE J300分類に準ずる)等級がSAE-40からSAE-60、好ましくはSAE-50であるとともに、少なくとも50重量%の船舶用エンジン内での使用に適した鉱物由来および／または合成由来の潤滑剤基油を含み、例えば、潤滑剤基油として、APIのグループ1に種別される潤滑剤基油、すなわち、所定の原油を分留してから溶剤抽出、溶剤脱ろう、触媒脱ろう、水素化处理、水添処理などの方法で同留分を精製することによって得られた潤滑剤基油(そして、粘度指数(VI):80~120、硫黄分:0.03%超、飽和分:90%未満)を、50重量%以上含有するものである。

10

【0078】

有利には、本発明にかかる潤滑組成物は、当該組成物の総重量に対して50重量%以上の、少なくとも1種の基油を含有する。

【0079】

より有利には、本発明にかかる潤滑剤組成物は、当該組成物の総重量に対して60重量%以上、なおいっそう好適には70重量%以上の、少なくとも1種の基油を含有する。

【0080】

20

より詳細には、本発明にかかる潤滑剤組成物は、当該組成物の総重量に対して60~99.99重量%、好ましくは70~98重量%の、基油を含有する。

【0081】

(清浄剤および分散剤)

好ましくは、本発明にかかる潤滑剤組成物は、さらに、清浄剤、分散剤及びこれらの混合物から選択される、少なくとも1種の添加剤を含有する。

【0082】

本発明にかかる潤滑剤組成物中に使用される清浄剤は、当業者にとって周知のものである。

【0083】

30

本発明の文脈において、潤滑組成物の処方にあって一般的に使用される清浄剤とは、長い親油性炭化水素鎖と親水性の頭部とからなるアニオン系化合物である。付随するカチオンは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の金属カチオンである。

【0084】

好ましくは、清浄剤は、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の、カルボキシレート塩、スルホネート塩、サリチレート塩、ナフテネート塩及びフェネート塩から選択される。好ましくは、そのアルカリ金属およびアルカリ土類金属は、カルシウム、マグネシウム、ナトリウムまたはバリウムである。

【0085】

金属塩は、清浄剤のアニオン基に対しておおよそ化学量論量の金属を含有し得る。この場合、ある程度の塩基度を奏するものの、非過塩基性清浄剤、すなわち、「中性」清浄剤と称されるものになる。典型的に、このような「中性」清浄剤は、ASTM D2896に準じて測定されるBNが、150mg KOH/g未満、100mg KOH/g未満または80mg KOH/g未満である。

40

【0086】

この種のいわゆる中性清浄剤は、潤滑組成物のBNに部分的に寄与し得る。使用する中性清浄剤としては、例えば、アルカリ金属やアルカリ土類金属、例えば、カルシウム、ナトリウム、マグネシウム、バリウムなどの、カルボキシレート類、スルホネート類、サリチレート類、フェネート類、ナフテネート類等が挙げられる。

【0087】

50

金属が余剰となった（清浄剤のアニオン基に対する化学量論量を超える量となった）場合には、いわゆる過塩基性清浄剤となる。清浄剤のBNは、 150 mg KOH/g 超、典型的には $200\sim700\text{ mg KOH/g}$ 、好ましくは $250\sim450\text{ mg KOH/g}$ と高くなる。

【0088】

過塩基性清浄剤の性質をもたらす余剰の金属は、油に不溶な金属塩、例えば、炭酸塩、水酸化物塩、シュウ酸塩、酢酸塩、グルタミン酸塩、好ましくは、炭酸塩の形態である。

【0089】

一様様の過塩基性清浄剤では、このような不溶性塩の金属は、油溶性の清浄剤における金属と、同一であってもよいし、異なってもよい。好ましくは、カルシウム、マグネシウム、ナトリウムまたはバリウムから選択される。

10

【0090】

つまり、過塩基性清浄剤は、不溶性の金属塩が潤滑組成物中で懸濁状態に維持されてなるミセル形態のものであって、油中の油溶性の金属塩の形態である清浄剤によって形成される。このようなミセルは、1種以上の不溶性の金属塩が1種以上の清浄剤によって安定化されたものであり得る。

【0091】

一般的に、清浄剤－可溶性金属塩を1種のみ含有してなる過塩基性清浄剤は、その清浄剤の疎水性鎖の性質に従って命名される。したがって、清浄剤がフェネート、サリチレート、スルホネートまたはナフテネートである場合には、フェネート系、サリチレート系、スルホネート系、ナフテネート系とそれぞれ称される。

20

【0092】

過塩基性清浄剤は、疎水性鎖の性質が互いに異なる複数種の清浄剤から前記ミセルがなる場合、混合系と称される。過塩基性清浄剤および中性清浄剤は、カルボキシレート系、スルホネート系、サリチレート系、ナフテネート系、フェネート系、およびこれら2種以上の清浄剤を組み合わせた混合系清浄剤から選択され得る。過塩基性清浄剤および中性清浄剤は、カルシウム、マグネシウム、ナトリウムまたはバリウムから選択される金属、好ましくは、カルシウムまたはマグネシウムに基づく化合物からなる。過塩基性清浄剤は、アルカリ金属の炭酸塩およびアルカリ土類金属の炭酸塩の群から選択される不溶性の金属塩（好ましくは、炭酸カルシウム）によって過塩基化されたものであり得る。前記潤滑組成物は、少なくとも1種の過塩基性清浄剤と、先に定義したような少なくとも1種の中性清浄剤とを含有するものであってもよい。

30

【0093】

有利には、本発明にかかる潤滑剤組成物は、当該組成物の総重量に対して3～40重量%、より有利には5～30重量%、好ましくは10～25重量%の清浄剤を含有する。

【0094】

好ましくは、本発明にかかる潤滑剤組成物は、当該組成物の総重量に対して3～40重量%、より有利には5～30重量%、好ましくは10～25重量%の、中性および過塩基性清浄剤、好ましくは、ASTM D2896に準ずる総塩基価が $20\sim450\text{ mg KOH/g}$ の中性および過塩基性清浄剤から選択される中性および過塩基性清浄剤、を含有する。

40

【0095】

有利には、潤滑剤の総重量に対する中性清浄剤および過塩基性清浄剤の割合（重量%）は、同潤滑剤組成物の総BNのうち、中性清浄剤および過塩基性清浄剤によって 70 mg KOH/g 以下、好ましくは $5\sim70\text{ mg KOH/g}$ 、より好ましくは $20\sim40\text{ mg KOH/g}$ のBNが付与されるように選択される。

【0096】

分散剤は、潤滑組成物、特に、船舶用エンジン用潤滑組成物の処方にあって使用される周知の添加剤である。その主な役割は、エンジン内に使用された際の潤滑組成物中に当初から存在するか又は途中から出現する粒子を懸濁状態に維持することである。立体障

50

害を活かして、凝集を防止する。また、中和に関しても相乗的効果を奏し得る。

【0097】

本発明の文脈において、潤滑剤の添加剤として使用される分散剤とは、一般的に炭素数50～400の比較的長い炭化水素鎖に極性基が付随したものである。同極性基は、典型的に、1つ以上の窒素または酸素元素を有する。

【0098】

潤滑用の添加剤として特に使用される分散剤は、コハク酸から誘導された化合物類である。本発明にかかる組成物との関連性が特に高くなるものとして、無水コハク酸類とアミン類との縮合によって得られるコハク酸イミド類や、無水コハク酸類とアルコール類又はポリオール類との縮合によって得られるコハク酸エステル類が挙げられる。

10

【0099】

そして、これらの化合物は、硫黄、酸素、ホルムアルデヒド、カルボン酸類、含ホウ素化合物、含亜鉛化合物などの各種化合物で処理されることにより、例えば、ホウ素化コハク酸イミド類、亜鉛ブロック化コハク酸イミド類等となり得る。

【0100】

また、アルキル基で置換されたフェノール類とホルムアルデヒドと第一級アミン類又は第二級アミン類との重縮合によって得られるマンニツヒ塩基も、潤滑剤中で分散剤として使用される化合物である。

【0101】

好ましくは、本発明にかかる分散剤は、コハク酸イミド類、例えば、ポリイソブチレンビスコハク酸イミド類から選択されるものであり、任意で、ホウ素化または亜鉛ブロック化されていてもよい。

20

【0102】

有利には、本発明にかかる潤滑剤組成物は、当該潤滑組成物の総重量に対して0.01～10重量%、好ましくは0.1～5重量%、有利には0.5～3重量%の、少なくとも1種の分散剤を含有し得る。

【0103】

有利には、本発明にかかる潤滑剤組成物は、当該潤滑組成物の総重量に対して0.01～10重量%、好ましくは0.1～5重量%、有利には0.5～3重量%のコハク酸イミド類（例えば、ポリイソブチレンビスコハク酸イミド類等）を含有し得る。

30

【0104】

（その他の添加剤）

本発明の潤滑剤組成物は、少なくとも1種の任意の添加剤、特に、当業者が頻繁に使用する添加剤の中から選択される少なくとも1種の添加剤を含有し得る。

【0105】

一実施形態において、前記潤滑剤組成物は、さらに、耐摩耗剤、油溶性脂肪アミン、ポリマー、分散剤、消泡剤、またはこれらの混合物の中から選択される、任意の添加剤を含有する。

【0106】

ポリマーとは、典型的に、2000から50000ダルトンの低分子量（ M_n ）のポリマーのことである。同ポリマーは、PIB（2000ダルトン以上）、ポリアクリレート類またはポリメタクリレート類（30000ダルトン以上）、オレフィンコポリマー類、オレフィン- α -オレフィンコポリマー類、EPDM、ポリブテン類、高分子量（100℃での粘度：150超）のポリ α -オレフィン、水添または非水添スチレン-オレフィンコポリマー類の中から選択される。同ポリマーは、前記組成物の高温粘度と低温粘度の両方を上げること及び／又は粘度指数（VI）を向上させることを役割とする増ちょう剤として使用され得る。

40

【0107】

耐摩耗剤は、保護膜を吸着形成させることで表面を摩擦から保護する。最も一般的に使用されているのは、ジチオリン酸亜鉛またはZnDTPである。同じ部類には、ほかにも

50

、各種リン化合物、硫黄化合物、窒素化合物、塩素化合物、ホウ素化合物が含まれる。多種多様な耐摩耗剤が存在するが、最も広く使用されている部類として、例えば、アルキルチオリン酸金属類、特に、アルキルチオリン酸亜鉛類、より具体的には、ジアルキルジチオリン酸亜鉛（すなわち、ZnDTP）類等といった、硫黄・リン系耐摩耗剤が挙げられる。好適な化合物としては、式： $Zn((SP(S)(OR_1)(OR_2))_2$ （式中、 R_1 および R_2 は、アルキル基、好ましくは炭素数1～18のアルキル基である）のものが挙げられる。ZnDTPの存在水準は、典型的に、前記潤滑組成物の総重量に対して約0.1～約2重量%とされる。リン酸アミン類や、硫化オレフィン類を含むポリスルフィド類も、耐摩耗剤として広く使用されている。潤滑組成物中には、任意の構成として、例えば、ジチオカルバミン酸金属類、特に、ジチオカルバミン酸モリブデン類等といった、窒素・硫黄系の耐摩耗極圧剤が見られる場合もある。グリセロールエステル類も、耐摩耗剤である：モノオレエート系、ジオレエート系、トリオレエート系、モノパルミテート系およびモノミリステート系が挙げられる。一実施形態において、耐摩耗剤の含有量は、前記潤滑組成物の総重量に対して0.01～6重量%、好ましくは0.1～4重量%である。

10

【0108】

また、潤滑組成物中には、例えば、ジチオカルバミン酸金属類、特に、ジチオカルバミン酸モリブデン類といった、窒素・硫黄系の耐摩耗極圧剤もよく見受けられる。グリセロールエステル類も、耐摩耗剤である。その例として、モノオレエート系、ジオレエート系、トリオレエート系、モノパルミテート系、モノミリステート系等が挙げられる。

20

【0109】

上記以外にも、本発明にかかる潤滑組成物は、例えば、その用途に適したあらゆる種類の機能性添加剤を含有し得る：

- －消泡剤（例えば、ポリメチルシロキサン類、ポリアクリレート類等といった極性高分子類であり得る）；
- －酸化防止剤（例えば、フェノール系、アミノ系等がある）；および／または
- －酸化防止および／または錆止め剤（例えば、有機金属化合物類、チアジアゾール化合物類等がある）。

【0110】

これらの添加剤は、当業者にとって既知のものである。これらの添加剤は、一般的に、前記潤滑組成物の総重量に基づいて0.01～5重量%含まれる。

30

【0111】

一実施形態において、本発明にかかる潤滑剤組成物は、さらに、油溶性脂肪アミンを含有し得る。

【0112】

本発明の潤滑剤組成物に含まれる先に定義したような任意の添加剤は、個別の添加剤として、特に、前記基油への個別の添加によって、同潤滑剤組成物に配合され得る。しかしながら、船舶用潤滑剤組成物用の添加剤濃縮物として一まとめにされてもよい。

【0113】

（潤滑剤組成物）

本発明は、さらに、以上のような添加剤を含有する船舶用2ストロークエンジン用や船舶用4ストロークエンジン用の所与の潤滑剤組成物に向けられている。

40

【0114】

有利には、前記潤滑剤組成物は、

●当該組成物の総重量に対して70.0～99.99重量%の、少なくとも1種の基油と、

●当該組成物の総重量に対して0.01～30.0重量%の、上述の式（I）の少なくとも1種の化合物と、

を含有し、好ましくは、本質的にこれらからなる。

【0115】

50

具体的な一実施形態において、前記潤滑組成物は、

- －当該組成物の総重量に対して50～96.9重量%、好ましくは60～95重量%、より好ましくは70～90重量%の、少なくとも1種の基油と、
 - －当該組成物の総重量に対して0.01～30重量%、好ましくは0.5～20重量%、より好ましくは1～10重量%の、式(I)の少なくとも1種の化合物と、
 - －当該組成物の総重量に対して3～40重量%、好ましくは5～30重量%、より好ましくは10～25重量%の、ASTM D2896に準ずる総塩基価が20～450mg KOH/g の中性および過塩基性清浄剤から選択される少なくとも1種の清浄剤と、
 - －任意の成分として、当該組成物の総重量に対して0.01～10重量%、好ましくは0.1～5重量%、より好ましくは0.5～3重量%の、少なくとも1種の分散剤と、
- を含有し、好ましくは、本質的にこれらからなる。

10

【0116】

具体的な他の実施形態において、前記潤滑組成物は、

- －当該組成物の総重量に対して50～99重量%、好ましくは60～95重量%、より好ましくは70～90重量%の、少なくとも1種の基油と、
 - －当該組成物の総重量に対して0.01～30重量%、好ましくは0.5～20重量%、より好ましくは1～10重量%の、式(I)の少なくとも1種の化合物と、
 - －当該組成物の総重量に対して0.01～10重量%、好ましくは0.1～5重量%、より好ましくは0.5～3重量%の、少なくとも1種の分散剤と、
 - －任意の成分として、当該組成物の総重量に対して3～40重量%、好ましくは5～30重量%、より好ましくは10～25重量%の、ASTM D2896に準ずる総塩基価が20～450mg KOH/g の中性および過塩基性清浄剤から選択される少なくとも1種の清浄剤と、
- を含有し、好ましくは、本質的にこれらからなる。

20

【0117】

(潤滑剤組成物の製造方法)

本開示においては、先に開示した潤滑剤組成物、特に、船舶用潤滑剤を製造する方法であって、前記基油を、上述の式(I)の成分、さらには、任意で、添加剤と混合する工程、を備える、方法を提供している。

【0118】

(潤滑剤組成物の特性)

先に開示した各成分は、以下の特性を有利に有する組成物となるように配合される：

【0119】

有利には、前記組成物は、ASTM D2896に準ずる総塩基価(TBN)の値が、約5mg KOH/g 超である。好ましくは、前記組成物は、総塩基価(TBN)の値が、10～140mg KOH/g、より好適には15～75mg KOH/g、より好ましくは20～60mg KOH/g である。

【0120】

好ましくは、本発明にかかる潤滑剤組成物は、(ASTM D445に準じて評価される)100℃での動粘度が、5.6mm²/s 以上ないし21.9mm²/s 以下、好ましくは12.5mm²/s 以上ないし21.9mm²/s 以下、より好ましくは14.3mm²/s 以上ないし21.9mm²/s 以下、有利には16.3～21.9mm²/s である。

40

【0121】

好ましくは、本発明にかかる潤滑剤組成物は、シリンダ潤滑剤である。

【0122】

なおいっそう有利には、前記潤滑組成物が、船舶用2ストロークディーゼルエンジン用のシリンダ油であるとともに、その粘度等級が、(ASTM D445に準じて評価される)100℃での動粘度=16.3～21.9mm²/s に相当するSAE-50である。

50

【0123】

典型的に言って、従来の船舶用2ストロークディーゼルエンジン用のシリンダ潤滑剤の処方物は、(SAE J300分類に準じた)等級がSAE40ないしSAE60、好ましくはSAE50であるとともに、船舶用エンジン内での使用に合わせて鉱物由来および／または合成由来の潤滑基油、例えば、APIグループ1に種別される潤滑基油を、50重量%以上含有するものである。

【0124】

このような粘度は、基油、例えば、ニュートラル基油(例えば、150NS、500NS、600NS等)やブライトストック基油のようなグループ1の鉱物基油からなる基油と、添加剤とを混合することによって達成され得る。これ以外にも、添加剤との混合物とした際に所定のSAE等級に対応した粘度となる鉱物基油、合成基油、植物由来の基油の任意の組合せが用いられてよい。

10

【0125】

(式(I)の化合物および式(I)の化合物を含有する潤滑剤組成物の使用)

本発明は、上述の式(I)の化合物の、エンジン、好ましくは、船舶用エンジンを潤滑するための使用に関する。詳細に述べると、本発明は、上述の式(I)の化合物の、船舶用2ストロークエンジンおよび船舶用4ストロークエンジン、より好ましくは船舶用2ストロークエンジンを潤滑するための使用に向けられている。

【0126】

特に、式(I)の化合物は、潤滑剤組成物中での、船舶用2ストロークエンジンおよび船舶用4ストロークエンジン、より好ましくは船舶用2ストロークエンジンを潤滑するための、シリンダ油またはシステム油としての使用に適している。

20

【0127】

特に、式(I)の化合物は、船舶用エンジン内で、好ましくは、船舶用2ストロークエンジン内で、当該エンジンの金属部品の腐食および／または摩擦腐食を防止および／または減少および／または抑制および／または遅延させるために使用される。

【0128】

本発明の目的として、「腐食(corrosion)」とは、酸化物質との化学反応によって生じる、材料、好ましくは、金属材料の変質を意味する。一般的に言って、このような酸化物質は酸である。このような酸として最も頻繁的なものは、硫酸 H_2SO_4 である。

30

【0129】

本発明の目的として、「摩擦腐食(tribocorrosion)」という用語は、上記で定義した腐食と摩擦との複合作用によって金属材料の劣化や摩耗をもたらす工程を意味する。

【0130】

腐食と摩擦腐食は、実施例の欄で開示する手法によって評価される。あるいは、当業者にとって既知の手法であれば、どのような手法で定量化されてもよい。

【0131】

ほかにも、式(I)の化合物は、船舶用エンジン内で、好ましくは船舶用2ストロークエンジン内で、当該エンジンの金属部品の不動態化するために使用される。

【0132】

本発明の目的として、「金属部品の不動態化」とは、金属部品の腐食に対して保護することで材料の「不活性化」を奏し、すなわち、将来の使用環境による影響を受け難くし、腐食し難くする処理を意味する。

40

【0133】

本発明は、さらに、式(I)の化合物と基油とを含有する前述の潤滑剤組成物の、船舶用2ストロークエンジンおよび船舶用4ストロークエンジン、より好ましくは、船舶用2ストロークエンジンを潤滑するための使用に関する。

【0134】

特に、前述の潤滑剤組成物は、船舶用エンジン内で、好ましくは、船舶用2ストロークエンジン内で、当該エンジンの金属部品の腐食および／または摩擦腐食を防止および／ま

50

たは減少および／または抑制および／または遅延させるために使用される。

【0135】

また、前述の潤滑剤組成物は、船舶用エンジン内で、好ましくは、船舶用２ストロークエンジン内で、当該エンジンの金属部品を不動態化するために使用される。

【0136】

本発明は、さらに、船舶用２ストロークエンジンおよび船舶用４ストロークエンジン、より好ましくは、船舶用２ストロークエンジンを潤滑する方法であって、先に開示した式（Ⅰ）の化合物または潤滑剤組成物を前記船舶用エンジンに適用する工程、を備える、方法に関する。

【0137】

特に、本発明は、燃焼エンジンの金属部品の腐食および／または摩擦腐食を減少および／または抑制および／または防止および／または遅延させる方法であって、先に開示した式（Ⅰ）の化合物または潤滑剤組成物を前記エンジンに適用する工程、を少なくとも備える、方法に関する。

【0138】

特に、式（Ⅰ）の化合物または式（Ⅰ）の化合物を含有する潤滑剤組成物はシリンダ壁へ適用され、典型的にはパルス潤滑系統によってシリンダ壁へと適用されるか、あるいは、噴射器で当該化合物または当該組成物を前記ピストンのリングパックに吹き付けてシリンダ壁へと適用することにより、２ストロークエンジンの潤滑が行われる。本発明にかかる化合物または潤滑剤組成物をシリンダ壁に適用することにより、腐食や摩擦腐食に対する保護が向上することが判明した。

【0139】

好ましくは、本発明にかかる化合物または組成物によって保護される前記金属部品は、シリンダまたはピストンである。

【0140】

有利には、前記金属部分は鋳鉄製である。

【0141】

好ましくは、前記エンジンは、重質燃料油を消費するエンジンである。「重質燃料油」とは、本発明の意味において、石油の分留で生じた重質留分、場合によっては、添加剤を含有してなる重質留分を意味する。

【0142】

有利には、本発明で定義する式（Ⅰ）の化合物は、２ストロークエンジン、例えば、船舶用２ストロークエンジンのシリンダおよびピストンの、酸による摩擦腐食を減少させるために、シリンダ潤滑剤組成物中で使用される。

【0143】

本発明は、さらに、エンジン、特に、２ストロークエンジン、例えば、船舶用２ストロークエンジンの金属部品を不動態化する方法であって、先に開示した式（Ⅰ）の化合物または潤滑剤組成物を前記エンジンに適用する工程、を少なくとも備える、方法に関する。

【実施例】

【0144】

（Ⅰ－材料および方法）

（Ⅰ．Ａ－化学物質）

表１に、添加剤および該添加剤の特性を列挙する。

【0145】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 1		
	化学物質名	BN
A1	アルコールエトキシレートリン酸エステル (CAS No 865764-15-4)	0
A2	トリデシルアルコールエトキシレート リン酸エステル (CAS No 78330-24-2)	0

10

【0146】

20

基油1：ASTM D7279に準じて測定される40℃での粘度が112cStであるグループIの鉱物油600NS

基油2：ASTM D7279に準じて測定される40℃での粘度が500cStであるグループIの鉱物油BSS

少なくとも1種の分散剤および／または少なくとも1種の清浄剤および／または少なくとも1種の消泡成分を含有するパッケージ添加剤

【0147】

(I.B-特性)

TBNとは、ASTM D2896に準じた組成物の総塩基価(mgKOH/g)である。

30

【0148】

(I.E-潤滑剤組成物の調製)

以下の表2に列挙する基油と添加剤とを、対応する割合(組成物の総重量に対する重量%に相当する量)にて60℃で混合することにより、潤滑剤組成物を調製する。

【0149】

組成物C1，C2は、比較例である。C1は、基準例でもある。組成物C3が、本発明である。

【0150】

40

【表 3】

表 2：潤滑剤組成物の処方

組成物	C1 (基準)	C2	C3
基油 1 (600NS)	54	54	54
基油 2 (BSS)	34.6	33.6	33.6
パッケージ添加剤	11.4	11.4	11.4
A1	-	1	-
A2	-	-	1
総重量	100	100	100
TBN (単位 : mgKOH/g 組成物)	25	25	25

10

20

【0151】

(III－試験方法)

(III．A－試験方法 1)

試験対象の化合物による不動態化を評価するのに用いる内部装置は、適当な大きさのビーカー（通常、500～1000mL）、ホットプレートなどの温度調整装置、および試料支持系統で構成されたものとする。マグネチックスターなどの適当な攪拌機構により、潤滑剤 200mL の混合を実施し続ける。分注シリンジまたはポンプを使って所定量の硫酸を同潤滑剤に滴下することで、金属試験片が強酸性の腐食条件に曝される。硫酸の量は、油の TBN の 90% が中和される量とする。

30

【0152】

腐食の影響は、金属試料の変化を目視することで確認する。

【0153】

(IV－結果)

以下の表 3 に、上記の組成物 C1～C3 を用いて得られる結果を示す。腐食の評価は、1～5 の尺度によって行う。「1」は試験片が極めて腐食していることを意味し、「5」はほぼ腐食していないか又は全く腐食していないことを意味する。

【0154】

【表 4】

40

表 3：腐食試験の結果

組成物	C1	C2	C3
腐食評価	2	4	5

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2021/085254

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C10M137/04 C10M153/04 C10M105/74 C10M107/48 ADD. C10N30/00 C10N30/04 C10N30/12 C10N40/25		
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 C10N		
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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2003/176299 A1 (GUILLEMET FRANCOIS [FR] ET AL) 18 September 2003 (2003-09-18) claims 1, 2, 5 paragraphs [0001], [0007], [0012], [0015], [0033] example 20; tables 1, 2 -----	1-15
A	EP 3 473 695 A1 (KYB CORP [JP]) 24 April 2019 (2019-04-24) paragraphs [0056], [0057], [0078] claims; examples -----	1-15
A	US 2003/087770 A1 (OELSCHER HANS-PETER [DE] ET AL) 8 May 2003 (2003-05-08) example 1; table 1 ----- -/--	1-15
☒ 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 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 29 March 2022		Date of mailing of the international search report 07/04/2022
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Keipert, Olaf

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2021/085254

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 9 228 148 B2 (HÜFFER STEPHAN [DE]; WITTELER HELMUT [DE] ET AL.) 5 January 2016 (2016-01-05) column 6, line 44 - line 65 column 11, line 7 - line 20 claims; examples -----	1-15
A	FR 1 418 688 A (SHELL INT RESEARCH) 19 November 1965 (1965-11-19) page 1 - page 2; claims -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2021/085254

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003176299 A1	18-09-2003	AU 3933801 A	17-09-2001
		BR 0109122 A	26-11-2002
		CA 2403009 A1	13-09-2001
		EP 1261683 A1	04-12-2002
		FR 2806094 A1	14-09-2001
		JP 2003526002 A	02-09-2003
		KR 20020092976 A	12-12-2002
		US 2003176299 A1	18-09-2003
		WO 0166677 A1	13-09-2001

EP 3473695 A1	24-04-2019	EP 3473695 A1	24-04-2019
		JP WO2017221446 A1	18-04-2019
		WO 2017221446 A1	28-12-2017

US 2003087770 A1	08-05-2003	DE 10154105 A1	15-05-2003
		US 2003087770 A1	08-05-2003

US 9228148 B2	05-01-2016	EP 2373770 A1	12-10-2011
		JP 5693463 B2	01-04-2015
		JP 2012511102 A	17-05-2012
		KR 20110091888 A	16-08-2011
		US 2012164474 A1	28-06-2012
		WO 2010063618 A1	10-06-2010

FR 1418688 A	19-11-1965	NONE	

フロントページの続き

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

(74)代理人 100150566

弁理士 谷口 洋樹

(74)代理人 100213470

弁理士 中尾 真二

(74)代理人 100220489

弁理士 笹沼 崇

(74)代理人 100225026

弁理士 古後 亜紀

(72)発明者 ド・フェオ・モデスティーノ

フランス国, 6 9 3 6 0 ソレズ, シュマン デュ サナル ベペ 2 2, サントル ド ルシエルシュ
ド ソレズ, トタルエナジーズ マーケティング サービスーズ

(72)発明者 ロジャーズ・ステフェン・デレク

イギリス国, ダラム ダラム エスアール 7 9 アールエル, シーハム, マートン, チャーチ レー
ン, ポストゲート チェース

F ターム (参考) 4H104 BA04A BA07A BH03C CA04A DA02A EB07 LA06 PA41 PA45

【要約の続き】