

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6404934号
(P6404934)

(45) 発行日 平成30年10月17日(2018.10.17)

(24) 登録日 平成30年9月21日(2018.9.21)

(51) Int.Cl.	F 1
C 1 OM 129/10	(2006.01) C 1 OM 129/10
C 1 OM 133/12	(2006.01) C 1 OM 133/12
C 1 OM 135/04	(2006.01) C 1 OM 135/04
C 1 OM 141/06	(2006.01) C 1 OM 141/06
C 1 OM 133/02	(2006.01) C 1 OM 133/02

請求項の数 14 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-544002 (P2016-544002)
(86) (22) 出願日	平成26年9月19日 (2014.9.19)
(65) 公表番号	特表2016-531994 (P2016-531994A)
(43) 公表日	平成28年10月13日 (2016.10.13)
(86) 國際出願番号	PCT/US2014/056442
(87) 國際公開番号	W02015/042337
(87) 國際公開日	平成27年3月26日 (2015.3.26)
審査請求日	平成29年9月15日 (2017.9.15)
(31) 優先権主張番号	61/879,721
(32) 優先日	平成25年9月19日 (2013.9.19)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	591131338 ザ ルブリゾル コーポレイション THE LUBRIZOL CORPOR ATION アメリカ合衆国 オハイオ 44092, ウイクリフ レークランド ブールバード 29400 29400 Lakeland Bou levard, Wickliffe, O hio 44092, United S tates of America
(74) 代理人	100078282 弁理士 山本 秀策
(74) 代理人	100113413 弁理士 森下 夏樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】直噴エンジン用潤滑剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

火花点火式直噴式内燃機関における低速ブレイブニッショング事象を低減させる方法であつて、該内燃機関に潤滑粘度の基油と無灰酸化防止剤とを含む潤滑剤組成物を供給することを含み、該内燃機関が、正味平均有効圧力(BMEP)が10バールより大きいかまたは10バールに等しい負荷の下で運転される、方法。

【請求項 2】

前記内燃機関が、3,000 rpmより遅いかまたは3,000 rpmに等しい速度で運転される、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記内燃機関が、液状炭化水素燃料、液状非炭化水素燃料またはそれらの混合物を燃料供給される、請求項1～2のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 4】

前記内燃機関が、天然ガス、液化石油ガス(LPG)、圧縮天然ガス(CNG)またはそれらの混合物によって燃料供給される、請求項3に記載の方法。

【請求項 5】

前記無灰酸化防止剤が、フェノール酸化防止剤、アリールアミン酸化防止剤、硫化オレフイン酸化防止剤およびその組合せのうちの1種類またはそれより多くを含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 6】

10

20

前記潤滑剤組成物がさらに、無灰分散剤、金属含有過塩基性清浄剤、リン含有耐摩耗添加剤、摩擦調整剤および高分子粘度調整剤から選択される少なくとも1種類の他の添加剤を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】

前記無灰酸化防止剤が2,6-ジアルキルフェノールから誘導されるものである、請求項5に記載の方法。

【請求項8】

前記無灰酸化防止剤がジアリールアミン化合物である、請求項5に記載の方法。

【請求項9】

前記無灰酸化防止剤が前記潤滑剤組成物の0.1～5重量パーセントの量で存在している
10
、請求項1～8のいずれか1項に記載の方法。

【請求項10】

前記潤滑組成物がさらに、該組成物の0.5～4重量%の量のポリアルケニルスクシンイ
ミド分散剤を含む、請求項1～9のいずれか1項に記載の方法。

【請求項11】

前記潤滑組成物が少なくとも50重量%のグループIIの基油、グループIIIの基油または
11
それらの混合物を含む、請求項1～10のいずれか1項に記載の方法。

【請求項12】

少なくとも10パーセントのLSPⅠ事象の回数の減少がある、請求項1～11のいずれ
20
か1項に記載の方法。

【請求項13】

前記低速ブレイグニッション事象が100,000回の燃焼事象あたり20回未満のLSPⅠ事象まで低減される、請求項1～11のいずれか1項に記載の方法。

【請求項14】

火花点火式直噴式内燃機関における低速ブレイグニッション事象を低減させる方法であつて、該内燃機関に、潤滑粘度の基油と、潤滑剤組成物の0.1～0.5重量パーセントの量の、硫化オレフィンを含む無灰酸化防止剤とを含む潤滑剤組成物を供給することを含み、該内燃機関が、正味平均有効圧力(BMEP)が10バールより大きいかまたは10バールに等しい負荷の下で運転される、方法。

【発明の詳細な説明】

30

【背景技術】

【0001】

発明の背景

開示した技術は内燃機関用の潤滑剤、特に火花点火式直噴エンジン用の潤滑剤に関する
。

【0002】

現代のエンジン設計は、性能または耐久性を犠牲にすることなく燃費が改善されるよう
に開発されている。従来では、ガソリンはポート噴射式(port-fuel injection
ceted)(PFI)、すなわち、吸気によって噴射され、吸気弁により燃焼室内に進入
する方式であった。ガソリン直噴(GDI)は燃焼室内へのガソリンの直接噴射を伴うも
のである。

40

【0003】

特定の状況において、内燃機関は異常燃焼を示すことがあり得る。火花開始式内燃機関
における異常燃焼は、点火装置以外の点火源による燃焼室内の可燃性要素の着火の結果、
燃焼室内で起こる制御不能な爆発と理解され得る。

【0004】

ブレイグニッションは、点火装置による点火以前の空気-燃料混合物の着火に起因する
異常な燃焼形態と理解され得る。燃焼室内の空気-燃料混合物が点火装置による点火以前
に着火する場合はいずれも、このようなものはブレイグニッションと理解され得る。

【0005】

50

特定の理論に拘束されないが、従来、ブレイグニッションは、エンジンの高速運転中、シリンダーの燃焼室内の特定の箇所が、エンジンの高速運転中にグローブラグ（例えば、オーバーヒートしたスパークプラグの先端、オーバーヒートした金属のバリ）として充分に有効に機能して空気・燃料混合物が点火装置による点火以前に着火することを引き起こす点火源をもたらすのに充分に高温となり得る場合に発生していた。かかるブレイグニッションは、より一般的にはホットスポットブレイグニッションと称され得、単にホットスポットの位置を特定し、これを排除することによって抑止され得る。

【0006】

つい最近、車両製造業者により、ターボチャージ式ガソリンエンジンの製造において、特に低速で中負荷から高負荷時に断続的な異常燃焼が観察された。より詳しくは、エンジンを3,000 rpmより遅いかまたは3,000 rpmに等しい速度および正味平均有効圧力（BMEP）が10バールより大きいかまたは10バールに等しい負荷の下で運転させた場合、低速ブレイグニッション（LSPI）と称され得る状態が非常にランダムで確率論的な様式で発生し得る。

【0007】

開示した技術により、直噴エンジンにおけるLSPI事象を、無灰酸化防止剤を含む潤滑剤を伴って該エンジンを運転させることにより低減される、抑止するまたはさらには排除する方法を提供する。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0008】

発明の概要

開示した技術により、油だめに潤滑粘度の油と無灰酸化防止剤とを含む潤滑剤組成物を供給することを含む、火花点火式直噴式内燃機関における低速ブレイグニッション事象を低減させる方法を提供する。無灰酸化防止剤は、フェノール系化合物、アリールアミン化合物および硫化オレフィンから、特に、2,6-ヒンダードフェノールおよびジアリールアミン化合物から選択され得る。

【0009】

本発明により、火花点火式直噴式内燃機関における低速ブレイグニッション事象を低減させる方法であって、該内燃機関に潤滑粘度の基油と無灰酸化防止剤とを含む潤滑剤組成物を供給することを含む方法を提供する。

【0010】

本発明によりさらに、該内燃機関が、正味平均有効圧力（BMEP）が10バールより大きいかまたは10バールに等しい負荷の下で運転される、本明細書に開示した方法を提供する。

【0011】

本発明によりさらに、該内燃機関が、3,000 rpmより遅いかまたは3,000 rpmに等しい速度で運転される、本明細書に開示した方法を提供する。

【0012】

本発明によりさらに、該内燃機関が、液状炭化水素燃料、液状非炭化水素燃料またはそれらの混合物を燃料供給される、本明細書に開示した方法を提供する。

【0013】

本発明によりさらに、該内燃機関が、天然ガス、液化石油ガス（LPG）、圧縮天然ガス（CNG）またはそれらの混合物によって燃料供給される、本明細書に開示した方法を提供する。

【0014】

本発明によりさらに、無灰酸化防止剤が、フェノール酸化防止剤、アリールアミン酸化防止剤、硫化オレフィン酸化防止剤およびその組合せのうちの1種類またはそれより多くを含む、本明細書に開示した方法を提供する。

【0015】

10

20

30

40

50

本発明によりさらに、潤滑剤組成物がさらに、無灰分散剤、金属含有過塩基性清浄剤、リン含有耐摩耗添加剤、摩擦調整剤および高分子粘度調整剤から選択される少なくとも1種類の他の添加剤を含む、本明細書に開示した方法を提供する。

【0016】

本発明によりさらに、無灰酸化防止剤が2,6-ジアルキルフェノールから誘導されるものである、本明細書に開示した方法を提供する。

【0017】

本発明によりさらに、無灰酸化防止剤がジアリールアミン化合物である、本明細書に開示した方法を提供する。

【0018】

本発明によりさらに、無灰酸化防止剤が潤滑剤組成物の0.1~5重量パーセントの量で存在する、本明細書に開示した方法を提供する。

10

【0019】

本発明によりさらに、潤滑組成物がさらに、該組成物の0.5~4重量%の量のポリアルケニルスクシンイミド分散剤を含む、本明細書に開示した方法を提供する。

【0020】

本発明によりさらに、潤滑組成物が少なくとも50重量%のグループIIの基油、グループIIの基油またはそれらの混合物を含む、本明細書に開示した方法を提供する。

【0021】

本発明によりさらに、少なくとも10パーセントのLSP事象の回数の減少がある、本明細書に開示した方法を提供する。

20

【0022】

本発明によりさらに、低速ブレイグニッション事象が100,000回の燃焼事象あたり20回未満のLSP事象まで低減される、本明細書に開示した方法を提供する。

一実施形態において、例えば、以下の項目が提供される。

(項目1)

火花点火式直噴式内燃機関における低速ブレイグニッション事象を低減させる方法であつて、該内燃機関に潤滑粘度の基油と無灰酸化防止剤とを含む潤滑剤組成物を供給することを含む方法。

30

(項目2)

前記内燃機関が、正味平均有効圧力(BMEP)が10バールより大きいかまたは10バールに等しい負荷の下で運転される、項目1に記載の方法。

(項目3)

前記内燃機関が、3,000rpmより遅いかまたは3,000rpmに等しい速度で運転される、項目1または2に記載の方法。

(項目4)

前記内燃機関が、液状炭化水素燃料、液状非炭化水素燃料またはそれらの混合物を燃料供給される、項目1~3のいずれか1項に記載の方法。

40

(項目5)

前記内燃機関が、天然ガス、液化石油ガス(LPG)、圧縮天然ガス(CNG)またはそれらの混合物によって燃料供給される、項目4に記載の方法。

(項目6)

前記無灰酸化防止剤が、フェノール酸化防止剤、アリールアミン酸化防止剤、硫化オレフイン酸化防止剤およびその組合せのうちの1種類またはそれより多くを含む、項目1~5のいずれか1項に記載の方法。

(項目7)

前記潤滑剤組成物がさらに、無灰分散剤、金属含有過塩基性清浄剤、リン含有耐摩耗添加剤、摩擦調整剤および高分子粘度調整剤から選択される少なくとも1種類の他の添加剤を含む、項目1~6のいずれか1項に記載の方法。

(項目8)

50

前記無灰酸化防止剤が 2 , 6 - ジアルキルフェノールから誘導されるものである、項目 6 に記載の方法。

(項目 9)

前記無灰酸化防止剤がジアリールアミン化合物である、項目 6 に記載の方法。

(項目 10)

前記無灰酸化防止剤が前記潤滑剤組成物の 0 . 1 ~ 5 重量パーセントの量で存在している、項目 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

(項目 11)

前記潤滑組成物がさらに、該組成物の 0 . 5 ~ 4 重量 % の量のポリアルケニルスクシンイミド分散剤を含む、項目 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

(項目 12)

前記潤滑組成物が少なくとも 5 0 重量 % のグループ I I の基油、グループ I I I の基油またはそれらの混合物を含む、項目 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

(項目 13)

少なくとも 1 0 パーセントの L S P I 事象の回数の減少がある、項目 1 ~ 1 2 のいずれか 1 項に記載の方法。

(項目 14)

前記低速ブレイグニッション事象が 1 0 0 , 0 0 0 回の燃焼事象あたり 2 0 回未満の L S P I 事象まで低減される、項目 1 ~ 1 2 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明を実施するための形態】

20

【0023】

詳細な説明

種々の好ましい特徴および実施形態を以下に、非限定的な実例によって説明する。

【0024】

上記のように、エンジンを 3 , 0 0 0 r p m より遅いかまたは 3 , 0 0 0 r p m に等しい速度および正味平均有効圧力 (B M E P) が 1 0 バールより大きいかまたは 1 0 バールに等しい負荷の下で運転させた場合、エンジン内で低速ブレイグニッション (L S P I) 事象が発生し得る。 L S P I 事象は、1 回またはそれより多くの L S P I 燃焼サイクルからなるものであり得、一般的には連続様式または合間に正常な燃焼サイクルを伴う交互様式で発生する多数回の L S P I 燃焼サイクルからなる。特定の理論に拘束されないが、 L S P I は、例えば、ピストンのトップランドクレビス容積内またはピストンリング - ランドとリング - グループクレビスに蓄積され得る油滴 (1 滴もしくは複数) または油 - 燃料混合物の滴 (1 滴もしくは複数) またはその組合せの燃焼に起因し得る。潤滑剤は、異常なピストンリング動作のため該油の下方のコントロールリングからピストントップランド領域に移動することがあり得る。低速、高負荷条件では、シリンダー内圧の力学 (圧縮圧力および燃焼圧) は低負荷においてシリンダー内圧と、特に、燃焼位相と高いブースト圧およびピーク圧縮圧力 (これはリング運動の力学に影響を及ぼし得る) との強い関連性のため、かなり異なり得る。

30

【0025】

前述の負荷の際、 L S P I は、その後にデトネーションおよび / または深刻なエンジンノックが付随して起こる場合があり得、すぐに (多くの場合、 1 ~ 5 エンジンサイクル以内に) エンジンに深刻なダメージを引き起こし得る。エンジンノックは、点火装置による正常な火花がもたらされた後、複数火炎が存在し得ることを考慮すると、 L S P I を伴って起こり得る。本発明の目的は、無灰酸化防止剤を含む潤滑剤をエンジンに供給することを含む、 L S P I 事象を抑止するまたは低減させる方法を提供することである。

40

【0026】

本発明の一実施形態では、該内燃機関を 5 0 0 r p m ~ 3 0 0 0 r p m 、または 8 0 0 r p m ~ 2 8 0 0 r p m 、またはさらには 1 0 0 0 r p m ~ 2 6 0 0 r p m の速度で運転する。さらに、該内燃機関は 1 0 バール ~ 3 0 バールまたは 1 2 バール ~ 2 4 バールの正味平均有効圧力で運転され得る。

50

【0027】

LSP事象は、比較的珍しいが、本質的に破滅的であり得る。したがって、直接燃料噴射エンジンの通常運転中または持続運転中のLSP事象の劇的な低減またはさらには排除が望ましい。一実施形態において、本発明の方法は、100,000回の燃焼事象あたりにみられるLSP事象が20回未満または100,000回の燃焼事象あたりにみられるLSP事象が10回未満であるようなものである。一実施形態では、100,000回の燃焼事象あたりにみられるLSP事象が5回未満、100,000回の燃焼事象あたりにみられるLSP事象が3回未満であり得；または100,000回の燃焼事象あたりにみられるLSP事象が0であり得る。

【0028】

10

一実施形態において、本発明の方法により少なくとも10パーセント、または少なくとも20パーセント、または少なくとも30パーセント、または少なくとも50パーセントのLSP事象の回数の低減がもたらされる。

【0029】

燃料

本発明の方法は火花点火式内燃機関を運転させることを伴う。該内燃機関の運転条件および潤滑剤の組成に加えて、燃料の組成もLSP事象に影響を及ぼし得る。一実施形態において、燃料は、周囲温度で液体あり、火花点火式エンジンへの燃料供給に有用な燃料、周囲温度でガス状である燃料またはその組合せを構成するものであり得る。

【0030】

20

液体燃料は、通常、周囲条件で、例えば室温（20～30）で液体である。該燃料は炭化水素燃料、非炭化水素燃料またはそれらの混合物であり得る。炭化水素燃料は、ASTM規格D4814によって定義されるガソリンであり得る。本発明の一実施形態では燃料はガソリンであり、他の実施形態では燃料は有鉛ガソリンまたは無鉛ガソリンである。

【0031】

非炭化水素燃料は、アルコール、エーテル、ケトン、カルボン酸エステル、ニトロアルカンまたはそれらの混合物が包含される含酸素組成物であり得る（多くの場合、オキシゲネート（oxygenate）と称される）。非炭化水素燃料としては、例えば、メタノール、エタノール、メチル t -ブチルエーテル、メチルエチルケトン、植物由来および動物由来のエステル交換油および/または脂、例えば、菜種メチルエステルおよびダイズメチルエステルならびにニトロメタンが挙げられ得る。炭化水素燃料と非炭化水素燃料の混合物としては、例えば、ガソリンとメタノールおよび/またはエタノールが挙げられ得る。本発明の一実施形態において、液体燃料はガソリンとエタノールの混合物であり、このとき、エタノール含有量は燃料組成物の少なくとも5容量パーセント、または該組成物の少なくとも10容量パーセント、または該組成物の少なくとも15容量パーセントもしくは15～85容量パーセントである。一実施形態において、液体燃料は15容量%未満のエタノール含有量、10容量%未満のエタノール含有量、5容量%未満のエタノール含有量を含むか、またはエタノールを実質的に含有していないもの（すなわち、0.5容量%未満）である。

30

【0032】

40

本発明のいくつかの実施形態において、燃料は、重量基準で5000 ppmもしくはそれより少ない、1000 ppmもしくはそれより少ない、300 ppmもしくはそれより少ない、200 ppmもしくはそれより少ない、30 ppmもしくはそれより少ない、または10 ppmもしくはそれより少ない硫黄分を有するものであり得る。別の実施形態では、燃料は重量基準で1～100 ppmの硫黄分を有するものであり得る。一実施形態において、燃料には約0 ppm～約1000 ppm、約0～約500 ppm、約0～約100 ppm、約0～約50 ppm、約0～約25 ppm、約0～約10 ppmまたは約0～5 ppmのアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属またはそれらの混合物が含有されている。別の実施形態では、燃料には1～10 ppm（重量基準）のアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属またはそれらの混合物が含有されている。

50

【0033】

ガス状燃料は、通常、周囲条件、例えば室温（20～30）で気体である。好適なガス燃料としては、天然ガス、液化石油ガス（LPG）、圧縮天然ガス（CNG）またはそれらの混合物が挙げられる。一実施形態において、該内燃機関に天然ガスが燃料供給される。

【0034】

本発明の燃料組成物はさらに、1種類またはそれより多くの性能添加剤を含むものであつてもよい。性能添加剤は燃料組成物に、いくつかの要素、例えば内燃機関の型および該内燃機関に使用される燃料の型、燃料の品質ならびに該内燃機関が運転される使用条件に応じて添加され得る。一部の実施形態では、添加される性能添加剤は窒素無含有である。
10 他の実施形態では、該さらなる性能添加剤は含窒素のものである。

【0035】

性能添加剤としては、酸化防止剤、例えばヒンダードフェノールもしくはその誘導体および／またはジアリールアミンもしくはその誘導体；腐食防止剤、例えばアルケニルコハク酸；および／または清浄／分散添加剤、例えばポリエーテルアミンもしくは含窒素清浄剤、例えば限定されないがポリイソブチレン（PIB）アミン分散剤、マンニッヒ清浄剤、スクシンイミド分散剤、ならびにそのそれぞれの第4級アンモニウム塩が挙げられ得る。
。

【0036】

性能添加剤としてはまた、低温流動性向上剤、例えば無水マレイン酸とスチレンのエステル化コポリマーおよび／またはエチレンと酢酸ビニルのコポリマー；消泡剤、例えばシリコーン液；抗乳化剤、例えばポリオキシアルキレンおよび／またはアルキルポリエーテルアルコール；潤滑剤、例えば脂肪カルボン酸、脂肪カルボン酸のエステルおよび／またはアミド誘導体、あるいはヒドロカルビル置換無水コハク酸のエステルおよび／またはアミド誘導体；金属不活性化剤、例えば芳香族トリアゾールまたはその誘導体、例えば限定されないが、ベンゾトリアゾール、例えばトリル（tolyl）トリアゾール；および／またはバルブシートリセッション用添加剤、例えばアルカリ金属スルホコハク酸塩も挙げられ得る。該性能添加剤としてはまた、殺生剤、静電気防止剤、除氷剤、流動化剤、例えば鉛油および／またはポリ（-オレフィン）および／またはポリエーテル、ならびに燃焼向上剤、例えばオクタン価またはセタン価向上剤も挙げられ得る。
20

【0037】

流動化剤はポリエーテルアミンまたはポリエーテル化合物であり得る。ポリエーテルアミンは式 $R[-OCH_2CH(R^1)]_nA$ で表され得るものであり、式中、Rはヒドロカルビル基であり、R¹は、水素、1～16個の炭素原子のヒドロカルビル基およびそれらの混合物からなる群より選択され、nは2～約50の数であり、Aは- $-OCH_2CH_2CH_2NR^2R^2$ および- $-NR^3R^3$ からなる群より選択され、ここで、各R²は独立して水素またはヒドロカルビルであり、各R³は独立して水素、ヒドロカルビルまたは- $[R^4N(R^5)]_pR^6$ であり、ここで、R⁴はC₂～C₁₀アルキレンであり、R⁵およびR⁶は独立して水素またはヒドロカルビルであり、pは1～7の数である。
30

【0038】

流動化剤はポリエーテルであり得、これは式 $R^7O[CH_2CH(R^8)O]_qH$ で表され得るものであり、式中、R⁷はヒドロカルビル基であり、R⁸は、水素、1～16個の炭素原子のヒドロカルビル基およびそれらの混合物からなる群より選択され、qは2～約50の数である。流動化剤は米国特許第5,503,644号に記載のヒドロカルビル末端ポリ-（オキシアルキレン（alkylene））アミノカルバメートであつてもよい。流動化剤はアルコキシレートであつてもよく、ここで、アルコキシレートは：(i) 2つもしくはそれより多くのエステル末端基を含むポリエーテル；(ii) 1つもしくはそれより多くのエステル基と1つもしくはそれより多くの末端エーテル基を含むポリエーテル；または(iii) 1つもしくはそれより多くのエステル基と1つもしくはそれより多くの末端アミノ基を含むポリエーテルを含むものであり得、この場合、末端基は、ポリマ
40

ーの末端から 5 個以内の連結炭素原子または連結酸素原子に存在する基と定義する。連結は、ポリマー内または末端基内の連結炭素原子と連結酸素原子の合計と定義する。

【 0 0 3 9 】

本発明の燃料添加剤組成物および燃料組成物に存在し得る性能添加剤としてはまた、ジカルボン酸（酒石酸など）および／またはトリカルボン酸（クエン酸など）をアミンおよび／またはアルコールと、任意選択で既知のエステル化触媒の存在下で反応させることにより調製されるジ-エステル、ジ-アミド、エステル-アミドおよびエステル-イミド摩擦調整剤も挙げられる。このような摩擦調整剤は、多くの場合、酒石酸、クエン酸またはその誘導体から誘導されるものであり、摩擦調整剤自体がその構造内に存在する有意な量の分枝状ヒドロカルビル基を有するように、分枝状であるアミンおよび／またはアルコールから誘導されるものであってもよい。このような摩擦調整剤を調製するために使用される好適な分枝状アルコールの例としては、2-エチルヘキサノール、イソトリデカノール、ゲルベアルコールまたはそれらの混合物が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

種々の実施形態において、燃料組成物は、以下の表に記載の組成を有するもので得る：

【表 A】

添加剤	実施形態 (ppm)		
	A	C	D
清浄剤/分散剤	0～2500	25～150	500～2500
流動化剤	0～5000	1～250	3000～5000
解乳化剤	0～50	0.5～5	1～25
腐食防止剤	0～200	.5～10	20～200
酸化防止剤	0～1000	5～125	500～1000
摩擦調整剤	0～600	50～175	100～750
燃料	100%までの残部	100%までの残部	100%までの残部

【 0 0 4 1 】

潤滑粘度の油

潤滑組成物は、潤滑粘度の油を含む。かかる油としては、天然油および合成油、水素化分解、水素化および水素化仕上げにより得られる油、未精製油、精製油、再精製油またはそれらの混合物が挙げられる。未精製油、精製油および再精製油のさらに詳細な説明は、国際公開 WO 2008 / 147704 の段落 [0 0 5 4] ~ [0 0 5 6] に示されている（同様の開示が米国特許出願公開第 2010 / 197536 号に示されており、[0 0 7 2] ~ [0 0 7 3] を参照のこと）。天然および合成の潤滑油のさらに詳細な説明は WO 2008 / 147704 のそれぞれ段落 [0 0 5 8] ~ [0 0 5 9] に記載されている（同様の開示が米国特許出願公開第 2010 / 197536 号に示されており、[0 0 7 5] ~ [0 0 7 6] を参照のこと）。また、合成油はフィッシャー・トロブッシュ反応によって作製されるものであってもよく、典型的には水素化異性化フィッシャー・トロブッシュ炭化水素またはワックスであり得る。一実施形態において、油は、フィッシャー・トロブッシュ・ガス・ツー・リキッド合成手順によって調製されるものならびに他のガス・ツー・リキッド油であり得る。

【 0 0 4 2 】

また、潤滑粘度の油は、“Appendix E - API Base Oil Interchangeability Guidelines for Passenger Car Motor Oils and Diesel Engine Oils” の 2008 年 4 月版、セクション 1.3 の小見出し 1.3. “Base Stock Categories” に明記されたとおりに定義されるもので得る。この API Guidelines は米国特許 US 7,285,516 にも要約されている（第 11 欄第 64 行～第 12 欄第 10 行参照）。一実施形態において、潤滑粘度の油は API グループ

10

20

40

50

プⅠⅠ、グループⅠⅡⅠもしくはグループⅠⅤの油またはそれらの混合物であり得る。5つの基油グループは以下のとおりである：

【表B】

基油カテゴリー	硫黄(%)	飽和度(%)	粘度指数
グループⅠ	>0.03および/または	<90	80~120
グループⅡ	≤0.03および	≥90	80~120
グループⅢ	≤0.03および	≥90	≥120
グループⅣ	すべてポリアルルファオレフィン (PAO)		
グループⅤ	グループⅠ、Ⅱ、ⅢまたはⅣに含まれない他のすべてのもの		

10

【0043】

存在させる潤滑粘度の油の量は、典型的には、100重量% (w t %) から本発明の化合物とその他の性能添加剤の量の合計を減算した後の残部である。

【0044】

潤滑組成物は濃縮物および/または完全配合潤滑剤の形態であり得る。本発明の潤滑組成物(本明細書に開示した添加剤を含む)が、完成潤滑剤の全体または一部を構成するためにさらなる油と合わされ得る濃縮物の形態である場合、潤滑粘度の油および/または希釈油に対するこのような添加剤の比としては1:99~99:1(重量基準)または80:20~10:90(重量基準)の範囲が挙げられる。

【0045】

一実施形態において、基油は、100において $2 \text{ mm}^2/\text{s}$ (センチストーク-c S t) ~ $16 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、 $3 \text{ mm}^2/\text{s}$ ~ $10 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、またはさらには $4 \text{ mm}^2/\text{s}$ ~ $8 \text{ mm}^2/\text{s}$ の動粘度を有するものである。

20

【0046】

基油が溶剤として作用する能力(すなわち、溶解力)は、直接燃料噴射式エンジンの運転中のLSPⅠ事象の頻度の増大における寄与因子であり得る。基油の溶解力は、無添加基油が極性構成成分に対して溶剤として作用する能力として測定され得る。一般に、基油の溶解力は、基油グループがグループⅠからグループⅤ(PAO)に移行するにつれて低下する。すなわち、基油の溶解力は、所与の動粘度の油について以下のとおりにランク付けされ得る：グループⅠ > グループⅠⅠ > グループⅠⅡⅠ > グループⅠⅤ。また、基油の溶解力は、基油グループ内で粘度が上がるにつれて低下し；低粘度の基油は高粘度の同様の基油よりも良好な溶解力を有する傾向にある。基油の溶解力をアニリン点(ASTM D611)によって測定してもよい。

30

【0047】

一実施形態において、基油は少なくとも30w t %のグループⅠⅠまたはグループⅠⅡの基油を含む。別の実施形態では、基油は少なくとも60重量%のグループⅠⅠもしくはグループⅠⅡⅠの基油、または少なくとも80w t %のグループⅠⅠもしくはグループⅠⅡⅠの基油を含む。一実施形態において、潤滑剤組成物は20w t %未満のグループⅠⅤ(すなわち、ポリアルルファオレフィン)基油を含む。別の実施形態では、基油は10w t %未満のグループⅠⅤの基油を含む。一実施形態において、潤滑組成物はグループⅠⅤの基油を実質的に含有していない(すなわち、含有されているのは0.5w t %未満)。

40

【0048】

エステルベース流体(ester base fluid)は、グループⅤの油として特性評価されるものであり、その極性の性質の結果、高レベルの溶解力を有する。低レベル(典型的には、10w t %未満)のエステルを潤滑組成物に添加することにより、得られる基油混合物の溶解力が有意に増大し得る。エステルは2つのカテゴリー：合成系と天然系に大別され得る。エステルベース流体は、100においてエンジンオイル潤滑剤における使用に適した動粘度、例えば 2 cSt ~ 30 cSt または 3 cSt ~ 20 cSt またはさらには 4 cSt ~ 12 cSt の動粘度を有するものであり得る。

【0049】

50

合成エステルには、ジカルボン酸（例えば、フタル酸、コハク酸、アルキルコハク酸およびアルケニルコハク酸、マレイン酸、アゼライン酸、スペリン酸、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、アルキルマロン酸およびアルケニルマロン酸）とさまざま一価アルコールのいずれか（例えば、ブチルアルコール、ヘキシリアルコール、ドデシリアルコール、2-エチルヘキシリアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコールモノエーテルおよびプロピレングリコール）のエステルが含まれ得る。このようなエステルの具体例としては、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-エチルヘキシリルジエステル、および1モルのセバシン酸と2モルのテトラエチレングリコールと2モルの2-エチルヘキサン酸を反応させることにより形成される複合エステルが挙げられる。他の合成エステルとしては、C5~C12モノカルボン酸とポリオールとポリオールエーテル、例えば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およびトリペンタエリスリトールから作製されるものが挙げられる。また、エステルはモノカルボン酸と一価アルコールのモノエステルであってもよい。

【0050】

天然（または生物由来の）エステルは、石油または等価な原料に由来する物質とは相違する再生可能な生物学的供給源、生物体または実体に由来する物質をいう。天然エステルとしては、脂肪酸トリグリセリド、加水分解もしくは部分加水分解トリグリセリド、またはエステル交換トリグリセリドエステル、例えば脂肪酸メチルエステル（もしくはFAME）が挙げられる。好適なトリグリセリドとしては、限定されないが、パーム油、ダイズ油、ヒマワリ油、菜種油、オリーブ油、アマニ油および関連物質が挙げられる。他のトリグリセリド源としては、限定されないが、藻類、動物臓物および動物性プランクトンが挙げられる。天然のトリグリセリドからバイオ潤滑剤を作製する方法は、例えば米国特許出願公開第2011/0009300A1号に記載されている。

【0051】

一実施形態において、潤滑組成物は少なくとも2wt%のエステルベース流体を含む。一実施形態では、本発明の潤滑組成物は少なくとも4wt%のエステルベース流体、または少なくとも7wt%のエステルベース流体、またはさらには少なくとも10wt%のエステルベース流体を含む。

【0052】

無灰酸化防止剤

酸化防止剤は、酸化分解および熱分解を抑制するまたは遅延させることにより、有機成分を含む潤滑剤組成物などの有機組成物の酸化防止性能をもたらすもの、および/または改善するものである。好適な酸化防止剤は、活性において触媒的または化学量論的なものであり得、フリーラジカル（例えば、過酸化物）を抑止し得るまたは分解し得る任意の化合物が含まれ得る。

【0053】

本発明の無灰酸化防止剤は、アリールアミン、ジアリールアミン、アルキル化アリールアミン、アルキル化ジアリールアミン、フェノール、ヒンダードフェノール、硫化オレフインまたはそれらの混合物のうちの1種類またはそれより多くを含むものであり得る。一実施形態では、潤滑組成物は酸化防止剤またはそれらの混合物を含む。酸化防止剤は潤滑組成物の0wt%~15wt%、または0.1wt%~10wt%、または0.5wt%~5wt%、または0.5wt%~3wt%、または0.3wt%~1.5wt%で存在し得る。

【0054】

ジアリールアミンまたはアルキル化ジアリールアミンはフェニル- - -ナフチルアミン（PANA）、アルキル化ジフェニルアミンもしくはアルキル化フェニルナフチル（naphthyl）アミンまたはそれらの混合物であり得る。アルキル化ジフェニルアミンとし

10

20

30

40

50

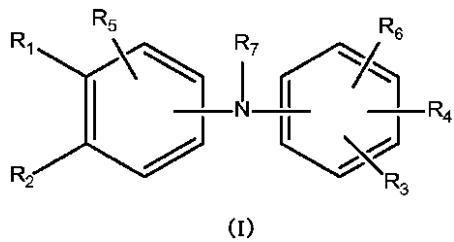
ては、ジ - ノニル化ジフェニルアミン、ノニルジフェニルアミン、オクチルジフェニルアミン、ジ - オクチル化ジフェニルアミン、ジ - デシル化ジフェニルアミン、デシルジフェニルアミンおよびそれらの混合物が挙げられ得る。一実施形態において、ジフェニルアミンとしては、ノニルジフェニルアミン、ジノニルジフェニルアミン、オクチルジフェニルアミン、ジオクチルジフェニルアミンまたはそれらの混合物が挙げられ得る。一実施形態では、アルキル化ジフェニルアミンとしては、ノニルジフェニルアミンまたはジノニルジフェニルアミンが挙げられ得る。アルキル化ジアリールアミンとしては、オクチル、ジ - オクチル、ノニル、ジ - ノニル、デシルまたはジ - デシルフェニルナフチルアミンが挙げられ得る。

【0055】

10

また、本発明のジアリールアミンは、式 (I) :

【化1】



で表されるものであり得、式中、R₁ および R₂ は、これらが結合している炭素原子と一緒に一体に連接されて 5、6 または 7 員の環（例えば、炭素環式の環または環状ヒドロカルビレン環）を形成している部分であり；R₃ および R₄ は独立して、水素、ヒドロカルビル基であるか、またはこれらが結合している炭素原子と一緒にとなって、5、6 もしくは 7 員の環（例えば、炭素環式の環もしくは環状ヒドロカルビレン環）を形成している部分であり；R₅ および R₆ は独立して、水素、ヒドロカルビル基であるか、またはこれらが結合している炭素原子と一緒にとなって環を形成している部分（典型的には、ヒドロカルビル部分）であるか、またはゼロ炭素結合すなわち環同士の直接結合を表し；R₇ は水素またはヒドロカルビル基である。

20

【0056】

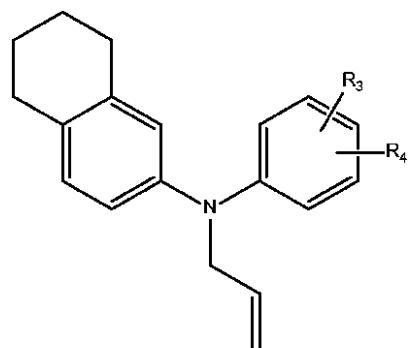
30

一実施形態において、ジアリールアミンは N - フェニル - ナフチルアミン (PNA) である。

【0057】

別の実施形態では、ジアリールアミンは、式 (Ia) :

【化2】



40

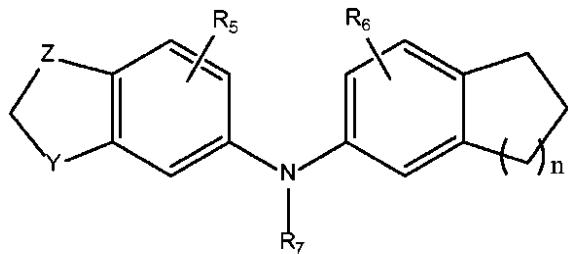
(Ia)

で表され得るものであり、式中、R₃ および R₄ は上記に定義したとおりである。

【0058】

別の実施形態では、ジアリールアミン化合物は、一般式 (Ib)

【化3】



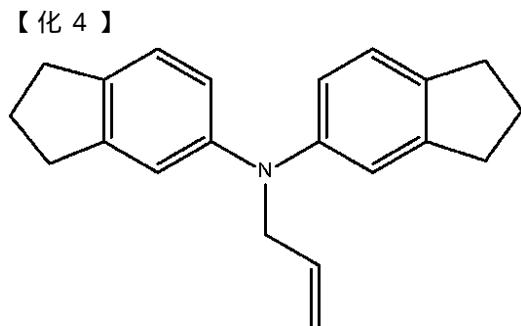
(Ib)

10

を有するものを包含し、式中、R₇は上記に定義したとおりであり；R₅およびR₆は独立して、水素、ヒドロカルビル基であるか、または一体となって環、例えばジヒドロアクリダンを形成していてもよく；n=1または2であり；YおよびZは独立して、炭素またはヘテロ原子、例えばN、OおよびSを表す。

【0059】

特定の一実施形態では、式(Ib)の化合物はさらにN-アリル基を含むもの、例えば、式(Ic)



20

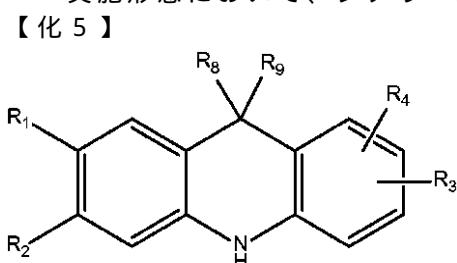
(Ic)

の化合物である。

【0060】

30

一実施形態において、ジアリールアミンは、式(Id)



(Id)

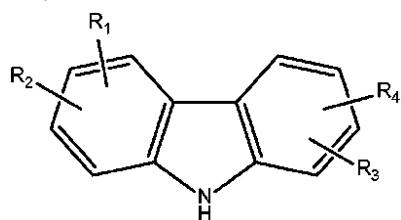
40

のジヒドロアクリダン誘導体であり、式中、R₁、R₂、R₃およびR₄は上記に定義したとおりであり；R₈およびR₉は独立して、水素であるか、または1~20個の炭素原子のヒドロカルビル基である。

【0061】

一実施形態において、式(I)のジアリールアミンは、R₅およびR₆がアリール環同士の直接（すなわちゼロ炭素）結合を表すように選択される。得られるものは、式(Ig)

【化6】



(Ig)

のカルバゾールであり、式中、R₁、R₂、R₃ および R₄ は上記に定義したとおりである。 10

【0062】

本発明のジアリールアミン酸化防止剤は、潤滑組成物の重量基準で0.1%～10%、0.35%～5%、またはさらには0.5%～2%で存在し得る。

【0063】

フェノール系酸化防止剤はシンプルアルキルフェノール、ヒンダードフェノールまたは連結型フェノール系化合物であり得る。

【0064】

ヒンダードフェノール酸化防止剤は、多くの場合、立体障害性基として第2級ブチルおよび/または第3級ブチル基を含む。フェノール基は、ヒドロカルビル基（典型的には、線状もしくは分枝状のアルキル）および/または第2の芳香族基に連結している橋かけ基でさらに置換されていてもよい。好適なヒンダードフェノール酸化防止剤の例としては、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、4-メチル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、4-プロピル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノールもしくは4-ブチル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、4-ドデシル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、または3-(3,5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン酸ブチルが挙げられる。一実施形態において、ヒンダードフェノール酸化防止剤はエステルであり得、例えばIrganox(商標)L-135(Ciba製)が挙げられ得る。 20

【0065】

連結型フェノールは、多くの場合、アルキレン基と連結されてビスフェノール化合物を形成している2つのアルキルフェノールを含む。好適な連結型フェノール化合物の例としては、4,4'-メチレンビス-(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4-メチル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,2'-ビス-(6-tert-ブチル-4-ヘプチルフェノール)；4,4'-ビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、および2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)が挙げられる。 30

【0066】

本発明のフェノールにはまた、多価芳香族化合物およびその誘導体も含まれる。好適な多価芳香族化合物の例としては、没食子酸、2,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,6-ジヒドロキシ安息香酸、1,4-ジヒドロキシ-2-ナフト酸、3,5-ジヒドロキシナフト酸、3,7-ジヒドロキシナフト酸のエステルおよびアミドおよびそれらの混合物が挙げられる。 40

【0067】

一実施形態において、フェノール系酸化防止剤はヒンダードフェノールを含む。別の実施形態では、ヒンダードフェノールが、2,6-ジtertブチルフェノールから誘導されるものである。

【0068】

一実施形態において、本発明の潤滑組成物は、潤滑組成物の0.01wt%～5wt%、または0.1wt%～4wt%、または0.2wt%～3wt%、または0.5wt% 50

~ 2 w t % の範囲のフェノール系酸化防止剤を含む。

【 0 0 6 9 】

硫化オレフィンは周知の市販の物質であり、実質的に窒素無含有である、すなわち、窒素官能基が含まれていないものが容易に入手可能である。硫化され得るオレフィン系化合物は性質が多様である。該化合物は少なくとも 1 つのオレフィン性二重結合（これは非芳香族性二重結合と定義する；すなわち、2 個の脂肪族炭素原子を連結しているもの）を含む。このような物質は一般的に、1 ~ 10 個、例えば 1 ~ 4 個または 1 個もしくは 2 個の硫黄原子を有するスルフィド結合を有するものである。一実施形態において、本発明の潤滑組成物は 0.2 重量パーセント ~ 2.5 重量パーセント、または 0.5 重量パーセント ~ 2.0 重量パーセント、または 0.7 重量パーセント ~ 1.5 重量パーセントの範囲の硫化オレフィンを含む。 10

【 0 0 7 0 】

本発明の無灰酸化防止剤は別々に、または組合せで使用され得る。本発明の一実施形態では、2 種類またはそれより多くの異なる酸化防止剤が組合せで、該少なくとも 2 種類の酸化防止剤の各々が少なくとも 0.1 重量パーセント存在するように使用され、このとき、無灰酸化防止剤の合計量は 0.5 ~ 5 重量パーセントである。一実施形態では、各無灰酸化防止剤が少なくとも 0.25 ~ 3 重量パーセント存在し得る。一実施形態では、無灰酸化防止剤の合計量は 1.0 ~ 5.0 重量パーセント、または 1.4 ~ 3.0 重量パーセントの 1 種類またはそれより多くの酸化防止剤であり得る。 20

【 0 0 7 1 】

他の性能添加剤

本発明の組成物は、任意選択で 1 種類またはそれより多くのさらなる性能添加剤を含んでもよい。このようなさらなる性能添加剤としては、1 種類またはそれより多くの金属不活性化剤、粘度調整剤、清浄剤、摩擦調整剤、耐摩耗剤、腐食防止剤、分散剤、分散粘度調整剤、極圧剤、酸化防止剤（本発明のもの以外）、消泡剤、抗乳化剤、流動点降下剤、シール膨潤剤、およびその任意の組合せまたは混合物が挙げられ得る。典型的には、完全配合潤滑剤には、これらの性能添加剤のうちの 1 種類またはそれより多く、多くの場合では一連の複数種類の性能添加剤が含有される。 30

【 0 0 7 2 】

一実施形態において、本発明により、分散剤、耐摩耗剤、分散粘度調整剤、摩擦調整剤、粘度調整剤、酸化防止剤（本発明の化合物（1 種類もしくは複数種）以外）、過塩基性清浄剤、またはその組合せをさらに含む潤滑組成物を提供し、ここで、列挙した該添加剤の各々は、2 種類またはそれより多くの種類の該添加剤の混合物であってもよい。一実施形態では、本発明により、ポリイソブチレンスクシンイミド分散剤、耐摩耗剤、分散粘度調整剤、摩擦調整剤、粘度調整剤（典型的には、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）、酸化防止剤（例えば、フェノール系およびアミン系酸化防止剤）、過塩基性清浄剤（例えば、過塩基性スルホネートおよびフェネート）、またはその組合せをさらに含む潤滑組成物を提供し、ここで、列挙した該添加剤の各々は、2 種類またはそれより多くの種類の該添加剤の混合物であってもよい。 40

【 0 0 7 3 】

本発明の組成物における使用のための好適な分散剤としてはスクシンイミド分散剤が挙げられる。一実施形態において、分散剤は 1 種類の分散剤として存在し得る。一実施形態では、分散剤は 2 種類または 3 種類の異なる分散剤の混合物として存在し得、このとき、少なくとも 1 種類はスクシンイミド分散剤であり得る。

【 0 0 7 4 】

スクシンイミド分散剤は脂肪族ポリアミンの誘導体またはそれらの混合物であり得る。脂肪族ポリアミンは脂肪族ポリアミン、例えば、エチレンポリアミン、プロピレンポリアミン、ブチレンポリアミンまたはそれらの混合物であり得る。一実施形態において、脂肪族ポリアミンはエチレンポリアミンであり得る。一実施形態では、脂肪族ポリアミンは、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペ 50

ンタミン、ペニタエチレンヘキサミン、さらにポリアミンスチルボトム (polyamine still bottom) ポリアミン、およびそれらの混合物からなる群より選択され得る。

【0075】

該分散剤はN-置換長鎖アルケニルスクシンイミドであってもよい。N-置換長鎖アルケニルスクシンイミドの例としてはポリイソブチレンスクシンイミドが挙げられる。典型的には、ポリイソブチレン無水コハク酸が由来するポリイソブチレンは350～5000または550～3000または750～2500の数平均分子量を有するものである。スクシンイミド分散剤およびその調製は、例えば、米国特許第3,172,892号、同第3,219,666号、同第3,316,177号、同第3,340,281号、同第3,351,552号、同第3,381,022号、同第3,433,744号、同第3,444,170号、同第3,467,668号、同第3,501,405号、同第3,542,680号、同第3,576,743号、同第3,632,511号、同第4,234,435号、米国再発行特許第26,433号、および米国特許第6,165,235号、同第7,238,650号ならびに欧州特許第0355895B1号に開示されている。

【0076】

また、該分散剤を、任意のさまざまな剤との反応による慣用的な方法によって後処理してもよい。中でも、このようなものは、ホウ素化合物、尿素、チオ尿素、ジメルカプトチアジアゾール、二硫化炭素、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、炭化水素置換無水コハク酸、無水マレイン酸、ニトリル、エポキシドおよびリン化合物である。

【0077】

該分散剤は潤滑組成物の0.01wt%～20wt%、または0.1wt%～15wt%、または0.1wt%～10wt%、または1wt%～6wt%で存在し得る。

【0078】

一実施形態において、本発明の潤滑組成物は分散粘度調整剤をさらに含む。分散粘度調整剤は、潤滑組成物の0wt%～5wt%、または0wt%～4wt%、または0.05wt%～2wt%で存在し得る。

【0079】

好適な分散粘度調整剤としては、官能基付与ポリオレフィン、例えば、アシル化剤、例えば無水マレイン酸およびアミンを用いて官能基付与したエチレン-プロピレンコポリマー；アミンを用いて官能基付与したポリメタクリレート、またはアミンと反応させたエステル化スチレン-無水マレイン酸コポリマーが挙げられる。分散粘度調整剤のさらに詳細な説明は、国際公開WO2006/015130または米国特許第4,863,623号；同第6,107,257号；同第6,107,258号；および同第6,117,825号に開示されている。一実施形態において、分散粘度調整剤としては、米国特許第4,863,623号（第2欄第15行～第3欄第52行参照）または国際公開WO2006/015130（第2頁、段落[0008]参照、調製例は段落[0065]～[0073]に記載されている）に記載のものが挙げられ得る。

【0080】

一実施形態において、本発明により、リン含有耐摩耗剤がさらに含まれている潤滑組成物を提供する。典型的には、リン含有耐摩耗剤はジアルキルジチオリン酸亜鉛またはそれらの混合物であり得る。ジアルキルジチオリン酸亜鉛は当該技術分野で公知である。該耐摩耗剤は、潤滑組成物の0wt%～3wt%、または0.1wt%～1.5wt%、または0.5wt%～0.9wt%で存在し得る。

【0081】

一実施形態において、本発明により、モリブデン化合物をさらに含む潤滑組成物を提供する。モリブデン化合物は、ジアルキルジチオリン酸モリブデン、ジチオカルバミン酸モリブデン、モリブデン化合物のアミン塩およびそれらの混合物からなる群より選択され得る。モリブデン化合物により潤滑組成物に0～1000ppm、または5～1000pp

10

20

30

40

50

m、または10～750 ppm、または5 ppm～300 ppm、または20 ppm～250 ppmのモリブデンがもたらされ得る。

【0082】

一実施形態において、本発明により、金属含有清浄剤をさらに含む潤滑組成物を提供する。金属含有清浄剤は過塩基性清浄剤であり得る。過塩基性清浄剤（あるいは過塩基性塩または超塩基化塩とも称される）は、該金属の化学量論に従って中和に必要であり得る量よりも過剰の金属含有量および該金属と反応させた特定の酸性有機化合物を特徴とするものである。過塩基性清浄剤は、非含硫フェネート、含硫フェネート、スルホネート、サリキサレート（s a l i x a r a t e）、サリシレートおよびそれらの混合物からなる群より選択され得る。

10

【0083】

金属含有清浄剤としてはまた、フェネート成分および/またはスルホネート成分を含む混合界面活性剤系、例えば、フェネート/サリシレート、スルホネート/フェネート、スルホネート/サリシレート、スルホネート/フェネート/サリシレートを用いて形成される「ハイブリッド」清浄剤も挙げられ得る（例えば、米国特許第6,429,178号；同第6,429,179号；同第6,153,565号；および同第6,281,179号に記載）。例えば、ハイブリッドスルホネート/フェネート清浄剤が使用される場合、該ハイブリッド清浄剤は、それぞれ同量のフェネートセッケンおよびスルホネートセッケンが導入される個々のフェネート清浄剤およびスルホネート清浄剤の量と等価量であるとみなされ得る。

20

【0084】

過塩基性金属含有清浄剤は、フェネート、含硫フェネート、スルホネート、サリキサレートおよびサリシレートのナトリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩またはそれらの混合物であり得る。過塩基性フェネートおよびサリシレートは典型的には、180～450の全塩基価（TBN）を有するものである。過塩基性スルホネートは典型的には、250～600または300～500の全塩基価を有するものである。過塩基性清浄剤は当該技術分野で知られている。一実施形態において、スルホネート清浄剤は、主に、少なくとも8の金属比を有する線状アルキルベンゼンスルホネート清浄剤であり得る（米国特許出願公開第2005065045号（そして米国特許第7,407,919号として特許付与）の段落[0026]～[0037]に記載）。線状アルキルベンゼンスルホネート清浄剤は、燃費の改善の補助に特に有用であり得る。線状アルキル基はベンゼン環に、該アルキル基の線状鎖上のどこで結合させてもよいが、多くの場合では該線状鎖の2、3または4位、一部の場合では主に2位に結合させ、線状アルキルベンゼンスルホネート清浄剤を得る。過塩基性清浄剤は当該技術分野で知られている。過塩基性清浄剤は、0wt%～15wt%、または0.1wt%～10wt%、または0.2wt%～8wt%、または0.2wt%～3wt%で存在し得る。例えば、ヘビーデューティディーゼルエンジンでは、該清浄剤は潤滑組成物の2wt%～3wt%で存在し得る。乗用車のエンジンには、該清浄剤は潤滑組成物の0.2wt%～1wt%で存在し得る。

30

【0085】

金属含有清浄剤は潤滑組成物の硫酸灰分に寄与する。硫酸灰分はASTM D874によって測定され得る。一実施形態において、本発明の潤滑組成物は金属含有清浄剤を、該組成物全体に対して少なくとも0.4重量パーセントの硫酸灰分が送達される量で含む。別の実施形態では、金属含有清浄剤を、潤滑組成物に対して少なくとも0.6重量パーセントの硫酸灰分、または少なくとも0.75重量パーセントの硫酸灰分、またはさらには少なくとも0.9重量パーセントの硫酸灰分が送達される量で存在させる。

40

【0086】

一実施形態において、本発明により、摩擦調整剤をさらに含む潤滑組成物を提供する。摩擦調整剤の例としては、アミン、脂肪エステルもしくはエポキシドの長鎖脂肪酸誘導体；脂肪イミダゾリン、例えば、カルボン酸とポリアルキレン-ポリアミンの縮合生成物；アルキルリン酸のアミン塩；脂肪アルキルタルトレート（fatty alkyl tartrate）

50

rate) ; 脂肪アルキルタルトリミド (fatty alkyl tartrime) ; または脂肪アルキルタルトラミド (fatty alkyl tartramide) が挙げられる。脂肪 (fatty) という用語は、本明細書で用いる場合、C8 ~ 22の線状アルキル基を有することを意味し得る。

【0087】

摩擦調整剤にはまた、硫化された脂肪化合物およびオレフィン、ジアルキルジチオリン酸モリブデン、ジチオカルバミン酸モリブデン、ヒマワリ油またはポリオールと脂肪族カルボン酸のモノエステルなどの物質も包含され得る。

【0088】

一実施形態では、摩擦調整剤は、アミン、長鎖脂肪エステルまたは長鎖脂肪エポキシドの長鎖脂肪酸誘導体；脂肪イミダゾリン；アルキルリン酸のアミン塩；脂肪アルキルタルトレート；脂肪アルキルタルトリミド；および脂肪アルキルタルトラミドからなる群より選択され得る。摩擦調整剤は、潤滑組成物の0wt% ~ 6wt%、または0.05wt% ~ 4wt%、または0.1wt% ~ 2wt%で存在し得る。

【0089】

一実施形態において、摩擦調整剤は長鎖脂肪酸エステルであり得る。別の実施形態では、長鎖脂肪酸エステルはモノエステルもしくはジエステルまたはそれらの混合物であり得、別の実施形態では、長鎖脂肪酸エステルはトリグリセリドであり得る。

【0090】

腐食防止剤などの他の性能添加剤としては、米国特許出願US05/038319 (WO2006/047486として公開) の第5段落 ~ 第8段落に記載のもの、オクチルオクタンアミド、ドデセニルコハク酸または無水物および脂肪酸、例えばオレイン酸とポリアミンの縮合生成物が挙げられる。一実施形態において、腐食防止剤としてはSynalox (登録商標) (Dow Chemical Companyの登録商標) 腐食防止剤が挙げられる。Synalox (登録商標) 腐食防止剤はプロピレンオキシドのホモポリマーまたはコポリマーであり得る。Synalox (登録商標) 腐食防止剤は、Dow Chemical Companyによって発行された製品カタログに型番118-01453-0702 AMSで、さらに詳細に説明されている。この製品カタログのタイトルは「SYNALOX Lubricants, High-Performance Polyglycols for Demanding Applications」である。

【0091】

潤滑組成物にはさらに、金属不活性化剤、例えば、ベンゾトリアゾール (典型的にはトリルトリアゾール) の誘導体、ジメルカブトチアジアゾール誘導体、1, 2, 4 - トリアゾール、ベンゾイミダゾール、2 - アルキルジチオベンゾイミダゾール、または2 - アルキルジチオベンゾチアゾール；消泡剤、例えば、アクリル酸エチルとアクリル酸2 - エチルヘキシルのコポリマーおよびアクリル酸エチルとアクリル酸2 - エチルヘキシルと酢酸ビニルのコポリマー；抗乳化剤、例えば、リン酸トリアルキル、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドおよび (エチレンオキシド - プロピレンオキシド) ポリマー；ならびに流動点降下剤、例えば、無水マレイン酸 - スチレンのエステル、ポリメタクリレート、ポリアクリレートまたはポリアクリルアミドが含められ得る。

【0092】

本発明の組成物に有用であり得る流動点降下剤としてはさらに、ポリアルファオレフィン、無水マレイン酸 - スチレンのエステル、ポリ(メタ)アクリレート、ポリアクリレートまたはポリアクリルアミドが挙げられる。

【0093】

種々の実施形態において、潤滑組成物は以下の表に記載の組成を有するものであり得る：

【表 C】

添加剤	実施形態 (wt%)		
	A	B	C
本発明の酸化防止剤	0.05~1	0.2~3	0.5~2
分散剤	0.05~12	0.75~8	0.5~6
分散粘度調整剤	0または 0.05~5	0または 0.05~4	0.05~2
過塩基性清浄剤	0または 0.05~15	0.1~10	0.2~8
さらなる酸化防止剤	0または 0.05~15	0.1~10	0.5~5
耐摩耗剤	0または 0.05~15	0.1~10	0.3~5
摩擦調整剤	0または 0.05~6	0.05~4	0.1~2
粘度調整剤	0または 0.05~10	0.5~8	1~6
他の性能添加物 (あれば)	0または 0.05~10	0または 0.05~8	0または 0.05~6
潤滑粘度の油	100%までの残部	100%までの残部	100%までの残部

10

【0094】

本発明により、燃焼室への直接ガソリン噴射に起因するブレイグニッション事象による運転中のエンジンに対するダメージを抑制することができるという驚くべき能力が提供される。これは、燃費性能、低い硫酸灰分レベル、およびますます厳しくなっている政府の規制によって求められる他の制限が維持されたまま達成される。

20

【0095】

産業上の利用

上記のように、本発明により、内燃機関に本明細書に開示した潤滑組成物を供給することを含む、内燃機関を潤滑する方法を提供する。一般的に、該潤滑剤は内燃機関の潤滑システムに添加され、次いで、該システムにより潤滑組成物が、該内燃機関の運転中に潤滑が必要とされるその重要なパーツに送達される。

30

【0096】

上記の潤滑組成物は内燃機関に使用され得る。エンジン部材は鋼鉄またはアルミニウムの表面（典型的には、鋼鉄の表面）を有するものであり得、また、例えばダイヤモンドライカーボン（DLC）コーティングでコーティングされていてもよい。

アルミニウム表面は、共晶または過共晶アルミニウム合金（例えば、ケイ酸アルミニウム、酸化アルミニウムまたは他のセラミック材料から誘導されるもの）であり得るアルミニウム合金で構成されたものであり得る。アルミニウム表面は、アルミニウム合金またはアルミニウム複合材を有するシリンダーボア、シリンダーブロックまたはピストンリング上に存在し得る。

【0097】

内燃機関には排出物質浄化装置またはターボチャージャーが取り付けられ得る。排出物質浄化装置の例としては、ディーゼル微粒子捕集フィルター（DPF）または選択接触還元（SCR）が使用されたシステムが挙げられる。

40

【0098】

本発明の内燃機関はガスタービンと相違する。内燃機関では、個々の燃焼事象は線形の往復運動の力がロッドおよびクランクシャフトによって回転トルクに変換される。対照的に、ガスタービン（これはジェットエンジンとも称され得る）では、連続燃焼プロセスによって回転トルクが変換を伴うことなく連続的に発生し、また、排出口にスラストも発生する場合があり得る。このようなガスタービンと内燃機関の運転条件の違いにより、異なる運転環境およびストレスがもたらされる。

【0099】

内燃機関用の該潤滑剤組成物は、硫黄、リンまたは硫酸灰分（ASTM D-874）

50

含有量に関係なく、任意のエンジン潤滑剤に好適であり得る。該エンジンオイル用潤滑剤の硫黄分は1wt%もしくはそれより少ない、または0.8wt%もしくはそれより少ない、または0.5wt%もしくはそれより少ない、または0.3wt%もしくはそれより少ない量であり得る。一実施形態において、硫黄分は0.001wt%~0.5wt%または0.01wt%~0.3wt%の範囲であり得る。リン含有量は0.2wt%もしくはそれより少ない、または0.12wt%もしくはそれより少ない、または0.1wt%もしくはそれより少ない、または0.085wt%もしくはそれより少ない、または0.08wt%もしくはそれより少ない、またはさらには0.06wt%もしくはそれより少ない、0.055wt%もしくはそれより少ない、または0.05wt%もしくはそれより少ない量であり得る。一実施形態では、リン含有量は100ppm~1000ppmまたは200ppm~600ppmであり得る。総硫酸灰分含有量は2wt%もしくはそれより少ない、または1.5wt%もしくはそれより少ない、または1.1wt%もしくはそれより少ない、または1wt%もしくはそれより少ない、または0.8wt%もしくはそれより少ない、または0.5wt%もしくはそれより少ない、または0.4wt%もしくはそれより少ない量であり得る。一実施形態において、硫酸灰分含有量は0.05wt%~0.9wt%、または0.1wt%~0.2wt%または0.45wt%までであり得る。

【0100】

一実施形態において、潤滑組成物はエンジンオイルであってもよく、この場合、該潤滑組成物は(i)0.5wt%もしくはそれより少ない硫黄分、(ii)0.1wt%もしくはそれより少ないリン含有量、(iii)1.5wt%もしくはそれより少ない硫酸灰分含有量、またはその組合せのうちの少なくとも1つを有することを特徴とするものであり得る。

【実施例】

【0101】

実施例

さらに本発明を、特に好都合な実施形態を示す以下の実施例によって例示する。本実施例は本発明を例示するために示しているが、本実施例は本発明を限定することを意図するものではない。

【0102】

潤滑組成物

潤滑粘度のグループIIIの基油で一連のエンジン潤滑剤を、上記の添加剤ならびに慣用的な添加剤、例えば高分子粘度調整剤、無灰スクリンイミド分散剤、過塩基性清浄剤、酸化防止剤(フェノール系エステルとジアリールアミンの組合せ)、ジアルキルジチオリン酸亜鉛(ZDDP)、ならびに以下のとおり(表1および表2)の他の性能添加剤を含有させて調製する。また、一部において、各実施例がこれらの物質を同様の量で有し、したがって比較例と本発明の実施例との適正な比較がなされていることを示すために、各実施例のリン含有量、硫黄分および灰分も表中に示す。

10

20

30

【表1】

表1 - 潤滑剤組成物の配合

	比較例 1	本発明の 実施例2	本発明の 実施例3	本発明の 実施例4	本発明 の実施 例5	本発明の 実施例6
グループIIIの基油	=100%までの残部					
ヒンダードフェノール ²	0	0.225	0.6	1.0	0.68	1.0
ジアリールアミン ³	0	0.5	0.8	1.0	1.5	3.0
Ca清浄剤 ⁴	0.75	0.37	1.13	0.06	1.11	0.74
Caフェネート ⁵	0	0	0	1.4	0	0
Naスルホネート	0.18	0.09	0	0	0.26	0.18
分散剤	2.5	1.2	2.0	4.6	3.6	2.4
ZDDP	0.76	0.4	0.7	0.45	1.1	0.76
VI向上剤	1.0	1.0	2.1	1.1	1.0	0.55
さらなる添加剤 ⁶	1.0	0.85	1.4	0.58	2.1	2.0
リン%	0.076	0.038	0.060	0.046	0.11	0.076
カルシウム%	0.168	0.084	0.234	0.123	0.251	0.168
ナトリウム%	0.049	0.024	0	0	0.073	0.049
モリブデン% (ppm)	0	46	0	0	140	90
TBN	10.8	3.84	7.75	6.1	11.5	10.8
灰分%	0.9	0.44	0.9	0.50	1.31	0.88

1 - 上記に示した量はすべて、単位：重量パーセントであり、特に記載のない限り、オイルフリーベースである。

2 - ヒンダードフェノール - 3 - (3, 5-ジテルチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン酸ブチル

3 - ジアリールアミン - ノニル化ジフェニルアミンとジノニル化 (d inonyl atyld) ジフェニルアミンの混合物

4 - Ca清浄剤は、TBNが少なくとも300であり金属比が少なくとも10である1種類またはそれより多くの過塩基性カルシウムアルキルベンゼンスルホン酸である

5 - CaフェネートはTBNが145のカルシウムフェネートである

6 - 本実施例で使用したさらなる添加剤には摩擦調整剤、流動点降下剤、消泡剤、腐食防止剤が含まれ、若干の希釈油も含まれる。

【表2】

表2 - 潤滑剤組成物の配合 (5W-30)

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
グループIIIの基油	=100%までの残部					
ヒンダードフェノール ²	0.25	0.25	0.25	0.25	0.5	0.5
ジアリールアミン ³	0.5	0.5	0.5	0.5	0.9	0.9
加硫オレフィン ⁴	0.1	0.9	0.1	0.1	0.2	0.2
MoDTC	0	0	0.12	0	0	0
Ca清浄剤 ⁵	2.78	2.78	2.78	2.78	2.78	2.78
分散剤	2	2	2	2.7	2.7	2.7
ZDDP	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.77
VI向上剤	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
さらなる添加剤 ⁶	0.46	0.46	0.46	0.73	0.73	0.73
リン%	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.076
カルシウム%	0.71	0.71	0.71	0.71	0.71	0.71
モリブデン% (ppm)	0	0	0.025	0	0	0

1 - 上記に示した量はすべて、単位：重量パーセントであり、特に記載のない限り、オイルフリーベースである。

2 - ヒンダードフェノール - 3-(3,5-ジテルトブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン酸ブチルエステル

3 - ジアリールアミン - ノニル化ジフェニルアミンとジノニル化ジフェニルアミンの混合物

4 - 加硫4-カルボブトキシクロヘキセン

5 - Ca清浄剤は、TBNが少なくとも300であり金属比が少なくとも10である1種類またはそれより多くの過塩基性カルシウムアルキルベンゼンスルホン酸である

6 - 本実施例で使用したさらなる添加剤には摩擦調整剤、流動点降下剤、消泡剤、腐食防止剤が含まれ、若干の希釈油も含まれる。

【0103】

試験

低速ブレイブニッション事象を2種類のエンジン、Ford 2.0L EcoboostエンジンとGM 2.0L Ecotecにおいて測定する。これらのエンジンはどちらもターボチャージ式ガソリン直噴(GDI)エンジンである。Ford Ecoboostエンジンは2段階で運転させる。第1段階では、エンジンを1500rpmおよび14.4バールの正味平均有効圧力(BMEP)で運転させる。第2段階中は、エンジンを1750rpmおよび17.0バールのBMEPで運転させる。各段階でエンジンを25,000回の燃焼サイクルで実験し、LSPPI事象をカウントする。

【0104】

GM Ecotecエンジンを2000rpmで22.0バールのBMEPにて運転し、油だめの温度は100にする。この試験は、9相の15,000回の燃焼サイクルからなり、各相間に休止期間を設ける。したがって、燃焼事象を135,000回にわたる燃焼サイクルにおいてカウントする。

【0105】

LSPPI事象は、シリンダー内のチャージ燃料のピークシリンダー圧(PP)と質量燃焼割合(MFB)をモニタリングすることにより測定する。両方の基準がみたされたとき、LSPPI事象が発生したと判定する。ピークシリンダー圧の閾値は典型的には9,000~10,000kPaである。MFBの閾値は典型的には、チャージ燃料の少なくとも2%が遅れて、すなわち上死点後(ATDC)5.5度のときに燃焼するようなものである。LSPPI事象は、100,000回の燃焼サイクルあたりの事象数、1サイクルあたりの事象数および/または事象1回あたりの燃焼サイクル数として報告され得る。

【表4】

表4 — GM Ecotec L S P I 試験

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
PP事象	44	18	23	39	26	22
MFB事象	46	21	27	42	29	25
総事象数	43	18	23	39	26	22
総サイクル数	135,000	135,000	135,000	135,000	135,000	135,000
平均PP	18,800	18,900	19,000	17,600	18,400	19,300
100,000サイクルあたりの事象数	31.8	13.3	17.0	28.9	19.2	16.3
事象1回あたりのサイクル数	3140	7500	5870	3461	5192	6136

10

【0106】

データは、実施例7から実施例8で硫化オレフィンの量を増大させるとL S P I事象レベルの有意な低減がもたらされることを示す。また、実施例10から実施例11で主要な3種類の無灰酸化防止剤を増大させることにより、L S P I事象の33%の減少がもたらされる。

【0107】

上記の物質の一部のものは最終配合物中で相互作用する場合があり得ることが知られており、そのため、最終配合物の成分は最初に添加したものと異なっている場合があり得る。これによって形成される製品、例えば本発明の潤滑剤組成物をその意図された用途に使用すると形成される製品は説明が容易にできない場合があり得る。とはいっても、かかる変形例および反応生成物はすべて本発明の範囲に含まれ；本発明は、上記の成分を混合することにより調製される潤滑剤組成物を包含している。

20

【0108】

上記で言及した文献は各々、引用により本明細書に組み込まれ、本出願が恩典を主張する優先権書類およびすべての関連出願（あれば）も引用により本明細書に組み込まれる。本実施例を除き、またはそうでないことを明示している場合を除き、物質の量、反応条件、分子量、炭素原子の数などを指定する本記載における数量はすべて、「約」という語で修飾されていると理解されたい。特に記載のない限り、本明細書で言及している各化学物質または組成物は、異性体、副生成物、誘導体および市販品等級品に存在していると通常理解されている他のかかる物質を含有している場合があり得る市販品等級の物質であると解釈されたい。しかしながら、特に記載のない限り、各化学成分の量は、市販の物質中に慣用的に存在し得る溶媒または希釈油（あれば）を除いて示している。本明細書に示した量、範囲および比率の上限値および下限値は独立して組み合わされ得ることを理解されたい。同様に、本発明の各要素に関する範囲および量は、任意のその他の要素に関する範囲または量と一緒に使用され得る。

30

【0109】

本明細書で用いる場合、用語「ヒドロカルビル置換基」または「ヒドロカルビル基」は、その通常の意味で用いており、当業者によく知られている。具体的には、これは、分子の残部に直接結合される炭素原子を有し、主として炭化水素の特性を有する基をいう。ヒドロカルビル基の例としては（i）炭化水素置換基、すなわち、脂肪族（例えば、アルキルまたはアルケニル）、脂環式（例えば、シクロアルキル、シクロアルケニル）置換基、ならびに芳香族置換、脂肪族置換および脂環式置換芳香族置換基、ならびに環が分子の別の部分によって完成する環状置換基（例えば、2つの置換基が一体になって環を形成している）；（ii）置換炭化水素置換基、すなわち、非炭化水素基（これは、本発明の解釈上、該置換基の主として炭化水素の性質を変更しないものである）（例えば、ハロ（特に、クロロおよびフルオロ）、ヒドロキシ、アルコキシ、メルカプト、アルキルメルカプト、ニトロ、ニトロソならびにスルホキシ）を含有している置換基；（iii）ヘテロ置換基、すなわち、本発明の解釈上の主として炭化水素の特性を有しているとともに、炭素以外のものを、炭素以外のものがない（otherwise）炭素原子で構成された環内ま

40

50

たは鎖中に含有している置換基が挙げられる。

【0110】

ヘテロ原子としては硫黄、酸素および窒素が挙げられ、ピリジル、フリル、チエニルおよびイミダゾリルとしての置換基が包含される。一般に、2つより多くない、好ましくは1つより多くない非炭化水素置換基がヒドロカルビル基内の炭素原子10個毎に存在する；典型的には、ヒドロカルビル基に非炭化水素置換基は存在していない。

【0111】

本発明をその好ましい実施形態について説明したが、当業者には、本明細書を読むとその種々の変形例が自明となることは理解されよう。したがって、本明細書に開示した発明は、添付の特許請求の範囲の範囲に含まれるかかる変形例も包含していることを意図していることは理解されよう。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
C 10M 141/08 (2006.01)	C 10M 141/08
C 10M 169/04 (2006.01)	C 10M 169/04
C 10M 133/16 (2006.01)	C 10M 133/16
C 10M 101/02 (2006.01)	C 10M 101/02
C 10N 30/00 (2006.01)	C 10N 30:00
C 10N 40/25 (2006.01)	C 10N 40:25

(72)発明者 モージャー, パトリック イー.

アメリカ合衆国 オハイオ 44092-2298, ウイクリフ, レークランド ブールバー
ド 29400

(72)発明者 ディーツ, ジエフリー ジー.

アメリカ合衆国 オハイオ 44092-2298, ウイクリフ, レークランド ブールバー
ド 29400

(72)発明者 サマット, アレクサンダー

アメリカ合衆国 オハイオ 44092-2298, ウイクリフ, レークランド ブールバー
ド 29400

審査官 中野 孝一

(56)参考文献 特開2010-174091(JP, A)

米国特許出願公開第2012/0186225(US, A1)

特開2003-155492(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 10M 101/00 - 177/00,
F 02D 43/00