

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5704792号
(P5704792)

(45) 発行日 平成27年4月22日 (2015. 4. 22)

(24) 登録日 平成27年3月6日 (2015. 3. 6)

(51) Int. Cl.

F I

C 1 O M 169/04	(2006. 01)	C 1 O M 169/04
C 1 O M 101/02	(2006. 01)	C 1 O M 101/02
C 1 O M 159/22	(2006. 01)	C 1 O M 159/22
C 1 O M 129/54	(2006. 01)	C 1 O M 129/54
C 1 O N 10/04	(2006. 01)	C 1 O N 10:04

請求項の数 9 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-263022 (P2008-263022)
 (22) 出願日 平成20年10月9日 (2008. 10. 9)
 (65) 公開番号 特開2009-91579 (P2009-91579A)
 (43) 公開日 平成21年4月30日 (2009. 4. 30)
 審査請求日 平成23年10月7日 (2011. 10. 7)
 (31) 優先権主張番号 07118094.7
 (32) 優先日 平成19年10月9日 (2007. 10. 9)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 500010875
 インフィニウム インターナショナル
 リミテッド
 イギリス オックスフォードシャー オー
 エックス 1 3 6 ビービー アービングド
 ン ミルトン ヒル ビーオーボックス
 1
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 禎男
 (74) 代理人 100084009
 弁理士 小川 信夫
 (74) 代理人 100084663
 弁理士 箱田 篤
 (74) 代理人 100093300
 弁理士 浅井 賢治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 潤滑油組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

グループIIベースストック及び2未満の塩基性度を有する中性又は過塩基性金属ヒドロカルビル置換ヒドロキシベンゾアート清浄剤を含み、

塩基性度は、中性又は過塩基性清浄剤における全石鹼に対する全塩基のモル比である、
トランクピストンエンジン油。

【請求項 2】

中性又は過塩基性金属ヒドロカルビル置換ヒドロキシベンゾアート清浄剤が1.5未満で、かつ、1.0以上の塩基性度を有する、請求項 1 記載のトランクピストンエンジン油。

【請求項 3】

中性又は過塩基性金属ヒドロカルビル置換ヒドロキシベンゾアート清浄剤が1.2未満で、かつ、1.0以上の塩基性度を有する、請求項 1 記載のトランクピストンエンジン油。

【請求項 4】

中性又は過塩基性金属ヒドロカルビル置換ヒドロキシベンゾアート清浄剤が1.0の塩基性度を有する、請求項 1 記載のトランクピストンエンジン油。

【請求項 5】

中性又は過塩基性金属ヒドロカルビル置換ヒドロキシベンゾアート清浄剤の金属がカルシウムである、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載のトランクピストンエンジン油。

【請求項 6】

中性又は過塩基性金属ヒドロカルビル置換ヒドロキシベンゾアート清浄剤がアルキルサ

10

20

リチラートである、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の トランクピストンエンジン油。

【請求項 7】

中性又は過塩基性金属ヒドロカルビル置換ヒドロキシベンゾアート清浄剤がアルキルサリチル酸カルシウムである、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載の トランクピストンエンジン油。

【請求項 8】

グループIIベースストックを含む潤滑油で潤滑された トランクピストンエンジン におけるアスファルテン沈殿又はブラックペイントを減少させる方法であって、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の中性又は過塩基性金属ヒドロカルビル置換ヒドロキシベンゾアート清浄剤をグループIIベースストックに添加する工程を含む方法。

10

【請求項 9】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項記載の トランクピストンエンジン油 の、トランクピストンエンジン におけるアスファルテン沈殿又はブラックペイントを減少させるための使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は潤滑油組成物に関する。詳細には、本発明は船舶用ディーゼルエンジンにおける「ブラックペイント (black paint)」又は「ブラックスラッジ (black sludge)」の形成を減少させることができる潤滑油組成物に関する。

【背景技術】

20

【0002】

船舶用トランクピストンエンジンでは、重質燃料油 (HFO) が沖合いへの走行のために通常使用されている。重質燃料油は石油蒸留の最も重い画分であり、15% 以下のアスファルテンを含む分子の複雑な混合物を含み、アスファルテンは、過剰の脂肪族炭化水素 (例えば、ヘプタン) に不溶性であるが芳香族溶媒 (例えば、トルエン) に可溶である石油蒸留の画分として定義される。アスファルテンはシリンダー又は燃料ポンプ及びインジェクターを介して汚染物質としてエンジン潤滑油に混ざる場合があり、続いてアスファルテン沈殿が生じ、エンジンにおいて「ブラックペイント」又は「ブラックスラッジ」として現れる。ピストン表面上のこのような炭素質沈殿物の存在は絶縁層として機能する場合があります、クラックを形成し、次いでピストン内に広がる。クラックが全体に広がると、高温燃焼ガスがクランクケースに入り、クランクケースの爆発が生じる場合もある。

30

トランクピストンエンジン油 (TPEO) の重要な設計上の特徴は、潤滑油組成物において現在使用されているグループII基油によるアスファルテン沈殿の防止であり、この点でその有効性は小さくなってきている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明の目的はグループIIベースストックを含む潤滑油組成物で潤滑されるエンジン、特に船舶用ディーゼルエンジンにおけるアスファルテン沈殿又はブラックペイントを減少させることである。

40

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明により、グループIIベースストック及び 2 未満の塩基性度 (basicity index) を有する中性又は過塩基性金属ヒドロカルビル置換ヒドロキシベンゾアート清浄剤を含む潤滑油組成物が提供される。

本発明の潤滑油組成物は、好ましくはトランクピストンエンジン油 (TPEO) である。

本発明により、グループIIベースストックを含む潤滑油組成物で潤滑されたエンジンにおけるアスファルテン沈殿又はブラックペイントを減少させる方法も提供され、この方法は中性又は過塩基性金属ヒドロカルビル置換ヒドロキシベンゾアート清浄剤をグループIIベースストックに添加する工程を含む。

50

前記エンジンは、好ましくは船舶用ディーゼルエンジンである。

「塩基性度」とは、中性又は過塩基性清浄剤における全石鹼に対する全塩基のモル比を意味する。中性清浄剤は1.0の塩基性度を有する。

塩基性度は、好ましくは1.5未満であり、より好ましくは1.2未満であり、かつ、1.0以上である。塩基性度は、最も好ましくは約1.0である。

本発明により、エンジンにおけるアスファルテン沈殿又はブラックペイントを減少させるための、潤滑油組成物の使用も提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0005】

中性又は過塩基性金属ヒドロカルビル置換ヒドロキシベンゾアート清浄剤は、好ましくは中性又は過塩基性ヒドロカルビル置換ヒドロキシ安息香酸カルシウム清浄剤である。中性又は過塩基性金属ヒドロカルビル置換ヒドロキシベンゾアート清浄剤は、好ましくは中性又は過塩基性金属サリチレート清浄剤であり、より好ましくは中性又は過塩基性サリチル酸カルシウム清浄剤である。

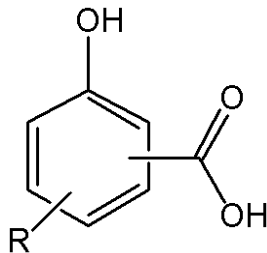
清浄剤は、ピストン沈殿物、例えば高温ワニス及びラッカー沈殿物の形成をエンジンにおいて減少させる添加剤であり；それは、酸中和特性を通常有し、かつ、懸濁液において細かく分離された固形物を維持することができる。大抵の清浄剤は金属「石鹼」をベースとしており；酸性有機化合物の金属塩であり、しばしば界面活性剤と呼ばれる。

清浄剤は極性頭部を長い疎水性尾部と共に含み、極性頭部は酸性有機化合物の金属塩を含む。過剰の金属塩基、例えば酸化物又は水酸化物が酸性ガス、例えば二酸化炭素と反応して、金属塩基（例えば、炭酸塩）ミセルの外層として中和清浄剤を含む過塩基性清浄剤を与えることによって、多量の金属塩基は含有され得る。

【0006】

本発明の界面活性剤はヒドロカルビル置換ヒドロキシ安息香酸、好ましくはヒドロカルビル置換サリチル酸である。ヒドロカルビルとしては、アルキル又はアルケニルなどが挙げられる。過塩基性金属ヒドロカルビル置換ヒドロキシベンゾアートは、典型的には下記構造を有する：

【化1】



式中、Rは鎖状又は分岐脂肪族基であり、好ましくはヒドロカルビル基であり、より好ましくはアルキル基であり、分岐アルキル基又は（最も好ましくは）直鎖アルキル基などが挙げられる。ベンゼン環には、1よりも多くのRが結合していてもよい。Mはアルカリ金属（例えば、リチウム、ナトリウム又はカリウム）又はアルカリ土類金属（例えば、カルシウム、マグネシウム、バリウム又はストロンチウム）である。カルシウム又はマグネシウムが好ましく、カルシウムが特に好ましい。COOM基は、ヒドロキシ基に対して、オルト、メタ又はパラ位にあってもよく、オルト位が好ましい。R基はヒドロキシ基に対してオルト、メタ又はパラ位にあってもよい。

【0007】

ヒドロキシ安息香酸は、典型的にはフェノキシドのカルボキシル化（コルベ-シュミット法）によって調製され、この場合カルボキシル化されていないフェノールを含む混合物で一般に得られる（通常希釈剤中）。ヒドロキシ安息香酸は硫化されていなくても、硫化されていてもよく、化学修飾されていてもよく、及び/又は追加の置換基を有していてもよい。ヒドロカルビル置換ヒドロキシ安息香酸を硫化する方法は当業者によく知られており、例えばUS2007/0027057に記載されている。

ヒドロカルビル置換ヒドロキシ安息香酸において、ヒドロカルビル基は、好ましくはアルキル（分岐アルキル基又は（最も好ましくは）直鎖アルキル基などが挙げられる）であり、アルキル基は、有利には5～100個、好ましくは9～30個、特に14～24個の炭素原子を含む。

【0008】

「過塩基性」という用語は、一般的には金属部分の当量数と酸部分の当量数との比が1よりも大きい金属清浄剤を記載するために使用される。「低塩基性」という用語は、金属部分と酸部分のとの当量比が1よりも大きく、約2までである金属清浄剤を記載するために使用される。本発明の金属ヒドロキシベンゾアートは低塩基性又は中性である。

「界面活性剤の過塩基性カルシウム塩」とは、油不溶性金属塩の金属カチオンが本質的にカルシウムカチオンである過塩基性清浄剤を意味する。少量のその他のカチオンは油不溶性金属塩中に存在してもよいが、油不溶性金属塩中の、典型的には80モル%以上、より典型的には90モル%以上、例えば95モル%以上のカチオンはカルシウムイオンである。カルシウム以外のカチオンは、例えばカチオンがカルシウム以外の金属である界面活性剤の塩の過塩基性清浄剤の製造における使用から誘導されてもよい。また、好ましくは、界面活性剤の金属塩はカルシウムである。

炭酸塩化された過塩基性金属清浄剤は、典型的にはアモルファスナノ粒子を含む。さらに、結晶性方解石及びファーテライトの形態でカルボナートを含むナノ粒子材料の開示が存在する。

【0009】

清浄剤の塩基性度は、好ましくは全塩基価（TBN）で表される。全塩基価は過塩基性材料の塩基性度のすべてを中和するのに必要な酸の量である。TBNはASTM標準D2896又は同等の手順を用いて測定されてもよい。清浄剤は低TBN（すなわち、50未満のTBN）、中TBN（すなわち、50～150のTBN）又は高TBN（すなわち、150を超えるTBN、例えば150-500）を有していてもよい。本発明の好ましい清浄剤は最大150のTBNを有する。

一般的には、中性金属ヒドロカルビル置換ヒドロキシベンゾアートは、ヒドロカルビル置換ヒドロキシ安息香酸を当量の金属塩基で中和することによって調製できる。しかしながら、ヒドロキシ安息香酸の中性カルシウム塩を調製する好ましい方法は、ヒドロカルビル置換ヒドロキシ安息香酸の存在下で塩化カルシウム及び水酸化ナトリウムのメタノール溶液の複分解、その後の固体及び処理溶媒の除去による。

【0010】

過塩基性金属ヒドロカルビル置換ヒドロキシベンゾアートは、当業界で使用されている技術のいずれによっても調製できる。一般的な方法は以下のとおりである：

- 1．揮発性炭化水素、アルコール及び水からなる溶媒混合物中で、ヒドロカルビル置換ヒドロキシ安息香酸をモル過剰の金属塩基で中和してわずかに過塩基性の金属ヒドロカルビル置換ヒドロキシベンゾアート複合体を生成すること；
- 2．必要に応じて、コロイド的に分散した金属カルボナートを生成するために炭酸塩化し、次の反応工程へ；
- 3．コロイド的に分散していない残留固体の除去；及び
- 4．処理溶媒を除去するためのストリッピング。

過塩基性金属ヒドロカルビル置換ヒドロキシベンゾアートは、バッチ式又は連続過塩基形成処理によって生成できる。

【0011】

2未満の塩基性度を有する中性又は過塩基性金属ヒドロカルビル置換ヒドロキシベンゾアート清浄剤を得るために、金属塩基の量は酸の当量当たり2当量以下に制限され、及び/又は所望により、二酸化炭素の量は酸の当量当たり0.5当量以下に制限される。好ましくは、金属塩基の量は酸の当量当たり1.5当量以下に制限され、及び/又は所望により、二酸化炭素の量は酸の当量当たり0.2当量以下に制限される。より好ましくは、金属塩基の量は酸の当量当たり1.2当量以下に制限される。

あるいは、過剰の金属塩基及び二酸化炭素を使用できるが、炭酸塩化工程の前に未反応

10

20

30

40

50

の固体を除去することを条件とする。この場合、塩基性度は約1.5を超えない。1.5未満の塩基性度を有する過塩基性金属ヒドロカルビル置換ヒドロキシベンゾアート清浄剤が必要な場合、二酸化炭素を使用することは、必要はないが、好ましい。しかしながら、最も好ましくは、金属ヒドロカルビル置換ヒドロキシベンゾアート清浄剤は中性であり、過塩基性ではない。

【0012】

炭酸塩化が進行すると、溶解した水酸化物が揮発性炭化水素溶媒及び非揮発性炭化水素油の混合物中に分散したコロイドカルボナート粒子に変換される。

炭酸塩化はアルコール助触媒 (promoter) の還流温度までの温度範囲にわたって行われてもよい。

10

反応混合物の揮発性炭化水素溶媒は、好ましくは約150 以下の沸点を有する通常は液体の芳香族炭化水素である。芳香族炭化水素は、ある利点 (例えば、ろ過速度の改善) を提供することがわかった。適した溶媒の例としては、トルエン、キシレン及びエチルベンゼンが挙げられる。

アルカノールは、好ましくはメタノールであるが、エタノールのようなその他のアルコールも使用できる。アルカノールの炭化水素溶媒に対する比及び初期反応混合物の水分含量の正しい選択は所望の生成物を得るのに重要である。

油は反応混合物に添加してもよい。添加する場合、適した油としては、炭化水素油、特に鉱物由来のものなどが挙げられる。38 で15~30cStの粘度を有する油は非常に適している。

20

【0013】

金属塩基との反応後、反応混合物は、典型的には高温 (例えば、130 超) に加熱して揮発性材料 (水並びに任意の残留アルカノール及び炭化水素溶媒) を除去する。合成が完了したとき、粗生成物は懸濁した沈殿物の存在の結果として濁っている。これは、例えばろ過又は遠心分離によって澄まされる。これらの処置は、炭酸塩化及び溶媒除去の前、途中、又は後に使用してもよい。

生成物は油剤として一般に使用される。揮発性物質の除去後に油剤を保持するのに十分な量の油が反応混合物中に存在しない場合、追加の油を加える必要がある。これは、溶媒除去前、途中、又は後に行ってもよい。

追加の材料は過塩基性金属清浄剤の必須成分を形成してもよい。これらは、例えば長鎖脂肪族モノ-又はジ-カルボン酸を含んでもよい。適したカルボン酸としては、ステアリン酸及びオレイン酸、並びにポリイソブチレン (PIB) コハク酸などが挙げられる。

30

本発明の潤滑油組成物は摩擦調整剤、摩擦防止剤、分散剤、酸化防止剤、粘度調整剤、流動点降下剤、防錆剤、腐食防止剤、解乳化成分及び泡制御剤から選ばれる少なくとも1つのその他の添加剤を含んでいてもよい。

【0014】

(摩擦調整剤)

摩擦調整剤としては、高級脂肪酸のグリセリルモノエステル、例えばグリセリルモノオレアート; 長鎖ポリカルボン酸とジオールとのエステル、例えば二量体化不飽和脂肪酸のブタンジオールエステル; オキサゾリン化合物; 及びアルコキシル化アルキル置換モノアミン、ジアミン及びアルキルエーテルアミン、例えばエトキシ化タローアミン及びエトキシ化タローエーテルアミンなどが挙げられる。

40

その他の公知の摩擦調整剤には、油溶性有機モリブデン化合物が含まれる。そのような有機モリブデン摩擦調整剤も潤滑油組成物に酸化防止性能及び耐摩耗性を与える。そのような油溶性有機モリブデン化合物の例として、ジチオカルバマート、ジチオホスファート、ジチオホスフィナート、キサントート、チオキサントート、硫化物等、及びこれらの混合物が挙げられる。モリブデンジチオカルバマート、ジアルキルジチオホスファート、アルキルキサントート及びアルキルチオキサントートが特に好ましい。

【0015】

さらに、モリブデン化合物は酸性モリブデン化合物でもよい。これらの化合物は、ASTM

50

試験D-664又はD-2896滴定法により測定されるように塩基性窒素化合物と反応し、典型的には6価である。モリブデン酸、モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸ナトリウム、モリブデン酸カリウム、及びその他のアルカリ金属モリブデン酸塩、及び、例えばモリブデン酸ナトリウム水素、 MoOCl_4 、 MoO_2Br_2 、 $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_6$ 、三酸化モリブデンのようなその他のモリブデン塩又は同様な酸性モリブデン化合物が含まれる。

モリブデン化合物は、式 $\text{Mo}(\text{ROCS}_2)_4$ 及び $\text{Mo}(\text{RSCS}_2)_4$ （式中、Rは、アルキル、アリール、アラルキル及びアルコシアルキルからなる群から選択される有機基であり、一般的には1～30個の炭素原子、好ましくは2～12個の炭素原子の有機基であり、最も好ましくは2～12個の炭素原子のアルキルである。）の有機モリブデン化合物である。モリブデンのジアルキルジチオカルバマートが特に好ましい。

10

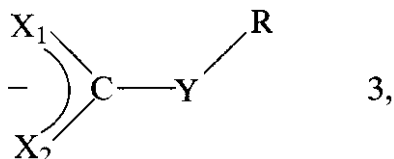
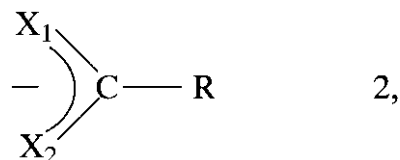
有機モリブデン化合物の別のグループは、三核モリブデン化合物であり、特に式 $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_n\text{Q}_z$ の化合物及びこれらの混合物（式中、Lは独立して選択される、化合物を油中に溶解又は分散させるのに十分な数の炭素原子の有機基を有する配位子であり、nは1～4であり、kは4～7であり、Qは水、アミン、アルコール、ホスフィン、及びエーテルのような中性の電子供与化合物の群から選択され、zは0～5であり、非化学量論量の値を含む。）である。すべての配位子の有機基には、25個以上、30個以上、又は35個以上のような、21個以上の総炭素原子数が存在すべきである。

配位子は独立して以下のもの及びこれらの混合物の群から選択される。

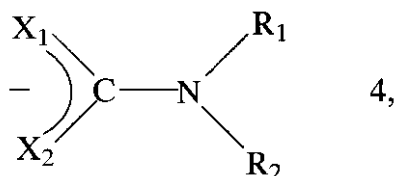
【0016】

【化2】

20

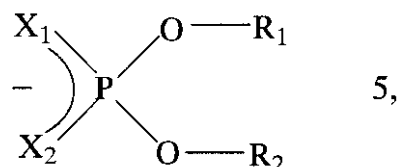


30



40

及び



（式中、X、 X_1 、 X_2 、及びYは、独立して酸素及び硫黄の群から選択され、 R_1 、 R_2 、及びRは、独立して水素及び有機基から選択され、同種であっても、又は異種であってもよい。

50

)

【0017】

好ましくは、有機基は、アルキル（例えば、配位子の残りに結合している炭素原子が第一級又は第二級である）、アリール、置換アリール及びエーテル基のようなヒドロカルビル基である。さらに好ましくは、各配位子は同一のヒドロカルビル基である。

「ヒドロカルビル」という用語は、配位子の残りに直接結合している炭素原子を有する置換基を示し、主として本発明との関係で性質がヒドロカルビルである。そのような置換基には、以下のものが含まれる。

1．炭化水素置換基、すなわち脂肪族（例えば、アルキル又はアルケニル）、脂環式（例えば、シクロアルキル又はシクロアルケニル）置換基、芳香族置換、脂肪族置換及び脂環式基置換芳香族核等、並びに配位子の別の部分により環が完成する環式置換基（すなわち、いずれかの2つの示された置換基と一緒に脂環式基を形成してもよい）。

2．置換炭化水素置換基、すなわち本発明との関係で置換基の主要なヒドロカルビル特性を変えない非炭化水素基を含むもの。当業者は適する基（例えば、ハロ、特にクロロ及びフルオロ、アミノ、アルコキシル、メルカプト、アルキルメルカプト、ニトロ、ニトロソ、スルホキシ等）を承知しているであろう。

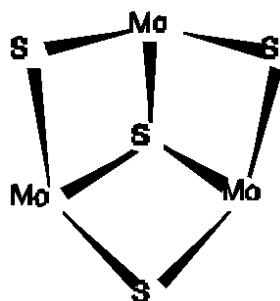
3．ヘテロ置換基、すなわち本発明との関係で性質が主に炭化水素であるが、それ以外が炭素原子からなる連鎖又は環内に存在する炭素以外の原子を含む置換基。

【0018】

重要なことは、配位子の有機基は、化合物を油中に溶解又は分散させるために十分な数の炭素原子を有することである。例えば、各基中の炭素原子数は、一般的には約1～約100、好ましくは約1～約30、さらに好ましくは約4～約20であろう。好ましい配位子には、ジアルキルジチオホスファート、アルキルキサンタート、及びジアルキルジチオカルバマートが含まれ、これらの中ではジアルキルジチオカルバマートが一層好ましい。2種以上の前記官能基を含む有機配位子もまた配位子として機能し、1以上のコアを結合することができる。前記化合物の形成には、コアの電荷のバランスをとるために適する電荷を有する配位子を選択する必要があることを当業者は悟るであろう。

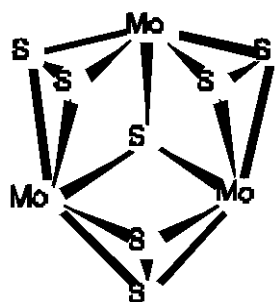
式 $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_n\text{Q}_z$ を有する化合物は、アニオン性配位子により取り囲まれているカチオン性コアを有し、下式

【化3】



及び

【化4】



10

20

30

40

50

のような構造により表され、+ 4 の正味電荷を有する。したがって、これらのコアを可溶化するためには、すべての配位子の総電荷が - 4 でなければならない。4 個のモノアニオン配位子が好ましい。いずれかの理論に束縛されることは望まないが、2 個以上の三核コアが 1 以上の配位子により結合又は相互に連結されていてもよく、配位子は多座であってもよいとされている。このことは、単一のコアに複数の結合部を有する多座配位子の場合を含む。コア内で酸素及び/又はセレンを硫黄の代わりに用いられてもよいとされている。

【 0 0 1 9 】

油溶性又は分散性三核モリブデン化合物は、適する液体/溶剤中で $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ (式中、nは0 ~ 2 であり、非化学量論量の値を含む) のようなモリブデン源をテトラアルキルチウラムジスルフィドのような適する配位子源と反応させることにより調製できる。その他の油溶性又は分散性三核モリブデン化合物は、適する溶剤中における $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ のようなモリブデン源、テトラアルキルチウラムジスルフィド、ジアルキルジチオカルバマート、又はジアルキルジチオホスファートのような配位子源、及びシアン化物イオン、スルフィットイオン、又は置換ホスフィンのような硫黄吸引剤の反応中に形成できる。あるいは、 $[\text{M}']_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{A}_6]$ のような三核モリブデン-ハロゲン化硫黄塩 (式中、M' は対イオンであり、AはCl、Br、又はIのようなハロゲンである) を、適する液体/溶剤中でジアルキルジチオカルバマート又はジアルキルジチオホスファートのような配位子源と反応させて、油溶性又は分散性三核モリブデン化合物を形成してもよい。適する液体/溶剤は、例えば水性又は有機でもよい。

【 0 0 2 0 】

化合物の油溶性又は分散性は、配位子の有機基中の炭素原子数の影響を受けてもよい。すべての配位子の有機基に、全部で21個以上の炭素原子が存在すべきである。好ましくは、選択される配位子源は、化合物を潤滑油組成物中で溶解又は分散させるために有機基中に十分な数の炭素原子を有する。

本明細書で使用される「油溶性」若しくは「分散性」なる用語は、化合物又は添加剤が油にすべての割合で可溶性 (soluble, dissolvable)、混和性であるか、又は懸濁できることを必ずしも示す必要はない。しかしながら、例えば油が使用される環境で意図した効果を与えるのに十分な程度に、油に溶解又は安定に分散することを意味する。さらに、他の添加剤の追加の添加は、また所望により、特定の添加剤の高濃度での添加を可能にし得る。

モリブデン化合物は、好ましくは有機モリブデン化合物である。さらに、モリブデン化合物は、好ましくはモリブデンジチオカルバマート (MoDTC)、モリブデンジチオホスファート、モリブデンジチオホスフィナート、モリブデンキサントート、モリブデンチオキサントート、モリブデンスルフィド及びこれらの混合物からなる群から選択される。最も好ましくは、モリブデン化合物はモリブデンジチオカルバマートとして存在する。モリブデン化合物は、また三核モリブデン化合物であってもよい。

【 0 0 2 1 】

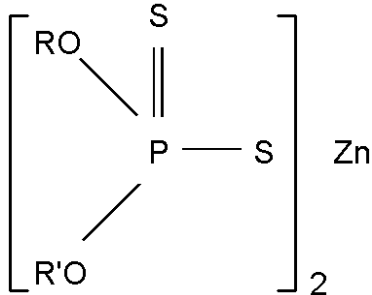
(ジヒドロカルビルジチオホスファート金属塩)

ジヒドロカルビルジチオホスファート金属塩は、摩耗防止剤及び酸化防止剤としてしばしば使用される。その金属はアルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウム、鉛、スズ、モリブデン、マンガン、ニッケル又は銅であってもよい。亜鉛塩は、潤滑油組成物の総質量を基準として、0.1 ~ 10 質量%、好ましくは0.2 ~ 2 質量% の量で潤滑油で最も一般的に使用される。それらは、既知の技術に従い、通常は 1 以上のアルコール又はフェノールと P_2S_5 との反応によって最初にジヒドロカルビルジチオリン酸 (DDPA) を生成させ、生成したDDPAを次に亜鉛化合物で中和することによって、調製してもよい。例えば、ジチオリン酸は、第一級アルコールと第二級アルコールとの混合物を反応させることによって、製造してもよい。あるいは、一方についてのヒドロカルビル基の特性が全て第二級であり、他方についてのヒドロカルビル基の特性が全て第一級である複数のジチオリン酸が調製できる。亜鉛塩を製造するために、塩基性又は中性の亜鉛化合物のいずれもが用いることが

できたが、オキシド、ヒドロキシド及びカーボネートが最も一般的に用いられる。市販の添加剤は、中和反応において過剰量の塩基性亜鉛化合物を使用するために、過剰量の亜鉛を含む場合が多い。

好ましいジヒドロカルビルジチオリン酸亜鉛は、ジヒドロカルビルジチオリン酸の油溶性塩であり、以下の式によって表わすことができる：

【化 5】



10

(式中、R及びR'は、炭素原子1～18個、好ましくは2～12個を有する同一又は異なるヒドロカルビル基であってもよく、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基、アルカリール基及び脂環式基のような基を含む。)

【0022】

R基及びR'基として特に好ましいのは、炭素数2～8のアルキル基である。よって、そのような基は、例えばエチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、sec-ブチル、アミル、n-ヘキシル、i-ヘキシル、n-オクチル、デシル、ドデシル、オクタデシル、2-エチルヘキシル、フェニル、ブチルフェニル、シクロヘキシル、メチルシクロペンチル、プロベニル、ブテニルであってもよい。油溶性を得るために、ジチオリン酸における炭素原子の総数(すなわち、R及びR')は、一般に約5又はそれ以上であろう。したがって、ジヒドロカルビルジチオリン酸亜鉛は、ジアルキルジチオリン酸亜鉛を含むことができる。本発明は、約0.02～0.12質量%、好ましくは約0.03～約0.10質量%のリン濃度を含む潤滑油組成物で使用する場合、特に有用であり得る。より好ましくは、潤滑油組成物のリン濃度は約0.08質量%未満、例えば約0.05～約0.08質量%である。

20

【0023】

(無灰分散剤)

30

無灰分散剤は、摩耗又は燃焼の際に油の酸化を生じる油不溶物を懸濁状態で保持する。それらは、特にガソリンエンジンにおいてスラッジの沈殿及びワニスの形成を防止するのに特に有利である。無灰分散剤は、分散される粒子と結合できる1以上の官能基を有する油溶性ポリマー炭化水素骨格を含む。典型的には、前記ポリマー骨格は、しばしば架橋基を介して、アミン、アルコール、アミド又はエステル極性部分によって官能基を付与してもよい。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溶性の塩、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；直接結合したポリアミンを有する長鎖脂肪族炭化水素；及び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縮合することによって形成されるマンニッヒ縮合生成物から選択してもよい。

40

これらの分散剤の油溶性ポリマー炭化水素骨格は、典型的にはオレフィンポリマー又はポリエン、特に過半モル量(すなわち、50モル%よりも多い)のC₂～C₁₈オレフィン(例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、ペンテン、オクテン-1、スチレン)を含むポリマー、典型的にはC₂～C₅オレフィンから誘導される。油溶性ポリマー炭化水素骨格は、ホモポリマー(例えば、ポリプロピレン又はポリイソブチレン)又は2以上のそのようなオレフィンのコポリマー(例えば、エチレンとポリプロピレン又はブチレンのような-オレフィンとのコポリマー、又は2つの異なる-オレフィンのコポリマー)であってもよい。その他のコポリマーとしては、少モル量(minor molar amount)、例えば1～10モル%のコポリマーモノマーが非共役ジエン、例えばC₃～C₂₂非共役ジオレフィンであるもの(例えば、イソブチレン及びブタジエンのコポリマー、又はエチレン、プロ

50

ピレン及び1,4-ヘキサジエン又は5-エチリデン-2-ノルボルネンのコポリマー)などが挙げられる。好ましくは、ポリイソブテニル(Mnが400~2500、好ましくは950~2200)スクシンイミド分散剤である。好ましくは、本発明の大型車両用ディーゼル(HDD)エンジン潤滑油組成物は、約0.08~約0.25質量%、好ましくは約0.09~約0.18質量%、より好ましくは約0.10~約0.15質量%の窒素を前記組成物に導入する量の窒素含有分散剤を含む。

【0024】

(酸化防止剤)

酸化防止剤又は抗酸化剤は、鉱油が使用中に劣化する傾向を低減する。酸化による劣化は、潤滑油中のスラッジ、金属表面上のワニス様付着物及び粘度上昇により証明され得る。そのような酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール、好ましくは $C_5 \sim C_{12}$ アルキル側鎖を有するアルキルフェノールチオエステルのアルカリ土類金属塩、アルキルフェノールスルフィド、油溶性フェナート及び硫化フェナート、ホスホ硫化又は硫化炭化水素又はエステル、亜リン酸エステル、金属チオカルバマート及び米国特許第4,867,890号明細書に記載されるような油溶性銅化合物及びモリブデン含有化合物などが挙げられる。

本発明での使用に適したリンを含まない追加の酸化防止剤(先に記載したヒンダードフェノール抗酸化剤以外)としては、好ましくは $C_5 \sim C_{12}$ アルキル側鎖を有するアルキルフェノールチオエステルのアルカリ土類金属塩、カルシウムノニルフェノールスルフィド、無灰油溶性フェナート及び硫化フェナート及びホスホ硫化又は硫化炭化水素などが挙げられる。

窒素に直接結合した少なくとも2つの芳香族基を有する芳香族アミンは、酸化防止のためにしばしば使用される化合物の別の種類を構成する。これらは、好ましくはごく少量、最大0.4質量%で使用され、又はより好ましくは組成物の別の成分からの不純物として生じるかもしれないような量以外が完全に回避される。

【0025】

1つのアミン窒素に直接結合した少なくとも2つの芳香族基を有する典型的な油溶性芳香族アミンは、6~16個の炭素原子を含む。アミンは2つよりも多い芳香族基を含んでもよい。2つの芳香族基が共有結合又は原子若しくは基(例えば、酸素若しくは硫黄原子、又は $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 若しくはアルキレン基)により結合し、その2つが1つのアミン窒素に直接結合している、全部で少なくとも3つの芳香族基を有する化合物もまた、窒素原子に直接結合している少なくとも2つの芳香族基を有する芳香族アミンと考えられる。芳香族環は、典型的にはアルキル、シクロアルキル、アルコキシ、アリーロキシ、アシル、アシルアミノ、ヒドロキシ、及びニトロ基から選択される1つ以上の置換基により置換されている。1つのアミン窒素に直接結合した少なくとも2つの芳香族基を有する前記油溶性芳香族アミンの量は、好ましくは0.4質量%の活性成分を超えるべきではない。

【0026】

(粘度調整剤)

粘度調整剤(VM)は、潤滑油に高温及び低温操作可能性を与えるために機能する。使用されるVMは、単独の機能を有してもよく、又は多機能であってもよい。適した粘度調整剤の代表的な例としては、ポリイソブチレン、エチレンとプロピレンのコポリマー、ポリメタクリラート、メタクリラートコポリマー、不飽和ジカルボン酸とビニル化合物のコポリマー、スチレンとアクリル酸エステルのインターポリマー、並びにスチレン/イソプレン、スチレン/ブタジエン及びイソプレン/ブタジエンの部分水素化コポリマー、並びにブタジエンとイソプレンの部分水素化ホモポリマーなどが挙げられる。分散剤としてさらに機能する多機能粘度調整剤も知られている。

粘度指数向上剤分散剤は、粘度指数向上剤及び分散剤の両方として機能する。粘度指数向上剤分散剤の例には、アミン、例えばポリアミンと、ヒドロカルビル置換基が化合物に粘度指数向上特性を付与するのに十分に長い鎖を含むヒドロカルビル置換モノ又はジカルボン酸との反応生成物が含まれる。一般的に、粘度指数向上剤分散剤は、例えばビニルアルコールの $C_4 \sim C_{24}$ 不飽和エステル又は $C_3 \sim C_{10}$ 不飽和モノカルボン酸又は $C_4 \sim C_{10}$ ジカルボン酸と4~20個の炭素原子を有する不飽和含窒素モノマーとのポリマー; $C_2 \sim C_{20}$ オレ

フィンと不飽和 $C_3 \sim C_{10}$ モノ又はジカルボン酸とのポリマーをアミン、ヒドロキシアミン又はアルコールで中和したもの；又は $C_4 \sim C_{20}$ 不飽和含窒素モノマーをグラフトすることによって、又はポリマー骨格に不飽和酸をグラフトして、グラフトされた酸のカルボン酸基をアミン、ヒドロキシアミン又はアルコールと反応させることによってさらに反応させた、エチレンと $C_3 \sim C_{20}$ オレフィンとのポリマーであってもよい。

【0027】

(流動点降下剤)

潤滑油流動性向上剤(LOFI)としても知られている流動点降下剤は、流体が流動する、又は注ぐことができる最低温度を低下させる。そのような添加剤はよく知られている。流体の低温流動性を向上させるこれらの添加剤の典型的な例は、 $C_8 \sim C_{18}$ ジアルキルフマラート/酢酸ビニルコポリマー、及びポリアルキルメタクリレートである。

10

【0028】

(防錆剤)

非イオン性ポリオキシアルキレンポリオール及びそのエステル、ポリオキシアルキレンフェノール、並びに陰イオン性アルキルスルホン酸からなる群より選ばれる防錆剤を用いてもよい。

【0029】

(腐食防止剤)

銅及び鉛ベアリング腐食防止剤を用いてもよいが、典型的には本発明の配合物では要求されない。典型的には、そのような化合物は、5～50個の炭素原子を含むチアジアゾールポリスルフィド、その誘導体及びそのポリマーである。米国特許第2719125号明細書、第2719126号明細書及び第3087932号明細書に記載されるもののような1,3,4-チアジアゾールの誘導体が典型的である。他の同様の材料は、米国特許第3821236号明細書、第3904537号明細書、第4097387号明細書、第4107059号明細書、第4136043号明細書、第4188299号明細書及び第4193882号明細書に記載されている。他の添加剤は、英国特許第1560830号明細書に記載されているもののようなチアジアゾールのチオ及びポリチオスルフェンアミドである。ベンゾチアジアゾール誘導体は、またこの種の添加剤に含まれる。これらの化合物を潤滑油組成物に含ませる場合、好ましくは活性成分が0.2質量%を超えない量で含む。

20

【0030】

(解乳化成分)

少量の解乳化剤成分を使用してもよい。好ましい解乳化剤成分は、欧州特許出願公開第330522号明細書に記載されている。それは、アルキレンオキシドを、ビスエポキシドと多価アルコールとを反応させて得た付加物と反応させることによって得られる。解乳化剤は、活性成分が0.1質量%を超えないレベルで使用される必要がる。活性成分が0.001～0.05質量%である処理量が好都合である。

30

【0031】

(泡制御)

泡のコントロールはポリシロキサンタイプの消泡剤、例えばシリコーン油又はポリジメチルシロキサンなどの多くの化合物により提供され得る。

ブレンドの粘度の安定性を維持する添加剤を含ませることが必要である場合がある。このように、極性基含有添加剤はブレンドステージで適切に低い粘度を達成するが、長期間保管する場合、いくつかの組成物の粘度が上昇することが観測された。この粘度上昇を調節する場合に効果的である添加剤としては、上述の無灰分散剤の調製で使用されるモノ又はジカルボン酸又は無水物との反応により官能基を付与した長鎖炭化水素などが挙げられる。

40

添加した重量の一部のみが活性成分(A.I.)であることを意味するように、添加剤を、希釈剤中で、潤滑油、又は添加剤濃厚物に添加することは珍しいことではない。例えば、分散剤は、等しい重量の希釈剤と一緒に添加してもよく、この場合「添加剤」は50%A.I.分散剤である。一方、清浄剤は、特定のTBNを与えるために従来から希釈剤中で形成され、しばしばA.I.ベースで参照されない。本明細書で用いる場合、「質量%」という用語は

50

、清浄剤に適用される場合、特に他に示されない限り、清浄剤及び希釈剤の合計量を意味し、他のすべての添加剤に適用される場合、特に他に示されない限り、活性成分の重量を意味する。

個々の添加剤は、いずれか好都合な方法によってベースストック中に組み込んでよい。このように、成分の各々は、所望の濃度レベルで、ベースストック中又は基油ブレンド中に分散又は溶解させることによって、ベースストック又は基油ブレンドに直接添加することができる。このような混和 (blending) は、周囲温度にて又は高温にて生じてよい。潤滑油組成物が1つ以上の上記添加剤を含む場合、各添加剤は、典型的には添加剤がその所望の機能を提供できる量で基油にブレンドされる。そのような添加剤の代表的な量は、クランクケース潤滑油で使用される場合、下記に示される。示されるすべての値は活性成分の質量%である。

【0032】

【表1】

添加剤	質量% (広義に)	質量% (好ましくは)
無灰分散剤	0.1 - 20	1 - 8
金属清浄剤	0.1 - 6	0.2 - 4
防錆剤	0 - 5	0 - 1.5
金属ジヒドロカルビルジチオホスファート	0.1 - 6	0.1 - 4
酸化防止剤	0 - 5	0.01 - 1.5
流動点降下剤	0.01 - 5	0.01 - 1.5
消泡剤	0 - 5	0.001 - 0.15
追加の摩耗防止剤	0 - 0.5	0 - 0.2
摩擦調整剤	0 - 5	0 - 1.5
粘度調整剤	0 - 6	0.01 - 4
ベースストック	残り	残り

【0033】

好ましくは、粘度調整剤及び流動点降下剤を除くすべての添加剤は、最終潤滑油を生成するためにベースストックに続いてブレンドされる添加剤パッケージとして本明細書に記載される濃厚物又は添加剤パッケージにブレンドされる。濃厚物は、典型的には濃厚物が予め決められた量のベース潤滑油と合わされたときに最終配合物において所望の濃度を与えるのに適した量で添加剤を含むように配合される。

濃厚物は、好ましくは米国特許第4938880号明細書に記載される方法に従って生成される。この特許には、少なくとも約100 の温度で予めブレンドした無灰分散剤と金属清浄剤のプレミックスを生成することが記載されている。この後、プレミックスは少なくとも85 に冷却され、追加の成分が加えられる。

【0034】

(クランクケース潤滑油配合物)

クランクケース潤滑油配合物は、2~25質量%、好ましくは4~20質量%、最も好ましくは約5~18質量%の濃厚物又は添加剤パッケージを使用してもよく、残りはベースストックである。好ましくは、ノアク揮発度試験 (ASTM D5880) で測定された場合の最終クランクケース潤滑油配合物の揮発度は、15質量%以下、好ましくは13質量%以下、より好ましくは12質量%以下、最も好ましくは10質量%以下である。好ましくは、本発明の潤滑油組成物は、約10.5未満、例えば7.5~10.5、好ましくは約9.5以下、例えば約8.0~約9.5の組成物TBN (ASTM D4739を用いる) を有する。

【0035】

(船舶用シリンダー潤滑油)

船舶用シリンダー潤滑油配合物は、10~35質量%、好ましくは13~30質量%、最も好ま

しくは約16～24質量%の濃厚物又は添加剤パッケージを使用してもよく、残りはベースストックである。好ましくは、船舶用シリンダー潤滑油組成物は、約40～100、例えば50～90の組成物TBN（ASTM D2896を用いる）を有する。

【0036】

（トランクピストンエンジン油）

トランクピストンエンジン油は、7～35質量%、好ましくは10～28質量%、最も好ましくは約12～24質量%の濃厚物又は添加剤パッケージを使用してもよく、残りはベースストックである。好ましくは、トランクピストンエンジン油は、約20～60、例えば25～55の組成物TBN（ASTM D2896を用いる）を有する。

【0037】

（潤滑油）

潤滑油はグループIIベースストックを含む。グループIIベースストックの定義は、米国石油協会（API）の刊行物"Engine Oil Licensing and Certification System", Industry Services Department, Fourteenth Edition, December 1996, Addendum 1, December 1998に見られる。前記刊行物では、グループIIベースストックは、下記表で特定される試験法を用いて、90%以上の飽和成分及び0.03%以下の硫黄を含有し、80以上120未満の粘度指数を有するものと分類されている。

【表2】

ベースストックの分析方法

特性	試験法
飽和成分	ASTM D 2007
粘度指数	ASTM D 2270
硫黄	ASTM D 2622
	ASTM D 4294
	ASTM D 4927
	ASTM D 3120

本発明は以下の実施例によって説明されるが、これらに限定されない。

【実施例】

【0038】

（実施例）

以下の中性及び過塩基性金属サリチレート清浄剤を試験した。

【表3】

	塩基性度
実施例1	1.0
実施例2	1.4
比較例3	3.0
比較例4	7.8

アルキルサリチル酸の合成方法、及びそれから誘導される過塩基性清浄剤の形成は、当業者によく知られている。例えば、前記方法は米国特許出願公開第2007/0027043号明細書及びその引用文献に記載されている。これらの実施例で使用されるアルキルサリチル酸はC14-C18線状 -オレフィン、例えばSHOPの名前でShell Chemicalsにより市販されているものから生成される。それは、約10モル%の未変換アルキルフェノールを含み、2.62meq/gの酸分を有する。

金属サリチレート清浄剤を以下のようにして得た。

【 0 0 3 9 】

(中性サリチル酸カルシウムの調製 (実施例 1))

【 表 4 】

初期フラスコ充填		充填量 (g)	
	アルキルサリチル酸	500	
	キシレン	500	
添加			
漏斗 1			
	CaCl ₂	64. 2	
	メタノール	327	10
漏斗 2			
	NaOH	46. 3	
	メタノール	327	

【 0 0 4 0 】

(方法)

(漏斗 1 の調製)

メタノールを秤量して 1 リットルのコニカルフラスコに入れた。CaCl₂を秤量し、次いで周囲温度で激しく攪拌しながらメタノールにゆっくり加えた。CaCl₂が溶解した後、500 ml の添加漏斗に移した。 20

【 0 0 4 1 】

(漏斗 2 の調製)

CaCl₂の代わりにNaOHを用いた以外は、漏斗 1 と同じ方法で行った。

【 0 0 4 2 】

(反応)

アルキルサリチル酸及びキシレンを、攪拌機を取り付けた 2 リットルのバッフル付フラスコに計量して入れた。これを還流のためにマントルに置き、セットした。攪拌を 220rpm で開始し、さらに 2 つの漏斗を反応容器のふたの取り付け口に取り付けた。NaOH及びCaCl₂溶液を同時にほぼ同じ速さで容器に入れた。添加は 40 分間にわたって行われ、2 つの溶液は早い滴下で添加された。添加の際、攪拌は 300rpm に高められ、より良い相混合を与えた。反応は、加熱せずに、周囲温度で行い、開始温度は 20.5 であった。発熱は反応の際に観測され、添加終了時の温度は 29.4 であった。 30

添加が終了した後、漏斗を取り外し、10ml のディーン・スタークトラップを取り付けた。300ml/分の窒素のブランケット (blanket) を混合物に流し (pass over)、温度を 90 分かけて 140 に高め、次いで 1 時間還流した。この時間の間、ディーン・スタークに水は観察されなかった。

1 時間後、反応容器を冷却した。60 未満になった後、混合物を 2 つの遠心機のカンにデカントし、2500rpm で 30 分間遠心分離して、沈殿を除いた。遠心分離後、混合物を 2 リットルピーカーにデカントし、125 でロータリーエバポレータに供した。生成物をできる限りかき取った。 40

【 0 0 4 3 】

(低塩基性サリチル酸カルシウムの調製 (実施例 2))

(充填量)

【表 5】

	充填量 (g)
アルキルサリチル酸	290
キシレン	1321
Ca(OH) ₂	37.6
メタノール	100
蒸留水	3
基油 SN 150	175

【 0 0 4 4 】

10

(方法)

アルキルサリチル酸及びキシレンを一緒に混合し、20分間かけて60℃に加熱した。石灰を加え、温度を60℃に保持して1時間攪拌した。メタノール及び水を加え、60℃でさらに20分間攪拌した。二酸化炭素を60℃で0.73 l /分で加え、次いで反応混合物を5分間攪拌した。

混合物を30分間1800rpmで遠心分離した。メタノールは表面に層を形成し、これを取り除いた。大部分 (bulk) の液体をロータリーエバポレータに移し、基油をこれに加えた。キシレン、並びに任意の残留メタノール及び水を125℃で2時間取り除いた。

【 0 0 4 5 】

20

比較例 3 は商標名 Infineum M7101 で Infineum から入手可能な市販品である。

比較例 4 は商標名 Infineum M7125 で Infineum から入手可能な市販品である。

比較例 3 及び 4 は、キシレンと実施例 2 と同じアルキルサリチル酸を一緒に混合し、60℃でそれを加熱することによって調製した。石灰を加え、温度を60℃で保持しながら攪拌した。メタノール及び水を加え、60℃で攪拌した。二酸化炭素を60℃で加え、次いで反応混合物を攪拌した。混合物を遠心分離した。基油を加え、キシレン、並びに任意の残留メタノール及び水を125℃で取り除いた。

【 0 0 4 6 】

(収束ビーム反射法 ('FBRM))

金属サリチレート清浄剤のアスファルテン分散能 (dispersancy) について、収束ビーム反射法 ('FBRM) に従ってレーザー光散乱を用いて、金属サリチレート清浄剤を試験した (収束ビーム反射法はアスファルテン凝集 (「ブラックスラッジ (black sludge) 」形成) を予測する)。FBRM試験方法は、第7回マリンエンジニアリング国際シンポジウム (東京、2005年10月24~28日) で開示され、カンファレンスプロシーディングの「The Benefits of Salicylate Detergents in TPEO Applications with a Variety of Base Stocks」に公開された。さらなる詳細はCIMACウィーン大会 (2007年5月21~24日) で開示され、カンファレンスプロシーディングの「Meeting the Challenge of New Base Fluids for the Lubrication of Medium Speed Marine Engines An Additive Approach」に公開された。後者の論文において、RBEM法を用いて、グループ I 及びグループ II ベースストックの両方に基づく潤滑油系の性能を予測するアスファルテン分散能についての定量的な結果を得ることができることが開示されている。FBRMから得られる相対的な性能の予測は船舶用ディーゼルエンジンでのエンジン試験によって確認された。

30

40

FBRMプローブは、レーザー光が伝わり、プローブ先端に達する光ファイバーケーブルを含む。その先端で、光学機器はレーザー光を小さい点に集める。光学機器は回転し、収束されたビームはプローブの窓とサンプルの間の円経路をスキャンする。粒子が窓を通して流れるため、粒子は走査経路を横切り、個々の粒子からの後方散乱された光を与える。

走査レーザービームは粒子よりもはるかに早く移動し、このことは、粒子が事実上静止していることを意味する。収束されたビームは粒子の一方の端部に届くと、後方散乱された光の量は増加し、その量は、収束されたビームが粒子の他方の端部に届くとき減少する。

【 0 0 4 7 】

50

その装置は、後方散乱が増加している時間を測定する。1つの粒子からの後方散乱の時間間隔に走査速度を掛けて、得られた結果は距離又は弦長(chord length)である。弦長は粒子の端部の任意の2点の間の直線である。これは、弦長分布(μm の大きさの弦長の関数として測定される弦長(粒子)の数のグラフ)として表される。測定は実時間で行われるため、分布の統計は計算でき、記録できる。FBRMは、典型的には1秒当たり数万の弦を測定し、十分な(robust)数と弦長の分布が得られる。この方法はアスファルテン粒子の粒子サイズ分布の絶対測定を与える。

収束ビーム反射プローブ(FBRM)(モデルLasentec D600L)はMettler Toledo(英国レスター)によって供給された。前記装置を $1\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ の粒子サイズ分解能を与えるような配置で用いた。FBRMからのデータはいくつかの方法で表すことができる。研究により、1秒当たりの平均数がアスファルテン分散能の定量的な測定として使用できることが示唆されている。この値は、凝集の平均サイズ及び濃度の両方の関数である。この出願において、平均計数率(全サイズ範囲にわたる)は1サンプル当たり1秒の測定時間を用いてモニターされた。

【0048】

中性又は過塩基性清浄剤(10% w/w)及び基油と一緒に、60 に加熱し400rpmで攪拌しながら15分間ブレンドした。温度が60 に達したときにFBRMプローブをサンプルに挿入し、測定を15分間行った。一定分量の重質燃料油(10% w/w)を、4つのブレード攪拌機(400rpm)を用いて攪拌しながら、潤滑油配合物に導入した。1秒当たりの平均計数値は、計数率が平衡値に達したとき(典型的には、1時間後)に取得した。

金属サリチラート清浄剤をChevron 600 RLOPグループIIベースストック中で試験した。

【0049】

(FBRM試験結果)

【表6】

	ベースストック	塩基性度	1秒当たりの粒子計数値
実施例1	Chevron 600 RLOP	1.0	30
実施例2	Chevron 600 RLOP	1.3	215
比較例3	Chevron 600 RLOP	3.0	1796
比較例4	Chevron 600 RLOP	7.8	3288

【0050】

上記表に示されるように、2.0未満の塩基性度を有する中性又は過塩基性金属サリチラート清浄剤は驚くほど低い1秒当たりの平均計数値を示す。この値は凝集の平均サイズ及び濃度の両方の関数である。したがって、2.0未満の塩基性度を有する中性又は過塩基性金属サリチラート清浄剤の使用は、グループIIベースストックにおけるアスファルテン分散能を改善する。

10

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 C 1 0 N 30/04 (2006.01) C 1 0 N 30:04
 C 1 0 N 40/25 (2006.01) C 1 0 N 40:25

(74)代理人 100114007
 弁理士 平山 孝二

(74)代理人 100119013
 弁理士 山崎 一夫

(72)発明者 リチャード ディヴィッド パートラム
 イギリス オーエックス13 6 ビービー オックスフォードシャー アーピングドン ミルトン
 ヒル ピーオーボックス 1 インフィニウム ユーケイ リミテッド内

(72)発明者 ピーター ジョン ダウディング
 イギリス オーエックス13 6 ビービー オックスフォードシャー アーピングドン ミルトン
 ヒル ピーオーボックス 1 インフィニウム ユーケイ リミテッド内

(72)発明者 ピーター ワッツ
 イギリス オーエックス13 6 ビービー オックスフォードシャー アーピングドン ミルトン
 ヒル ピーオーボックス 1 インフィニウム ユーケイ リミテッド内

審査官 馬籠 朋広

(56)参考文献 特開2003-277781(JP,A)
 国際公開第2004/013263(WO,A1)
 特開2005-263860(JP,A)
 国際公開第2007/061699(WO,A1)
 国際公開第2007/061698(WO,A1)
 特表2005-516108(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 C 1 0 M 1 0 1 / 0 0 - 1 7 7 / 0 0