

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4384784号  
(P4384784)

(45) 発行日 平成21年12月16日 (2009.12.16)

(24) 登録日 平成21年10月2日 (2009.10.2)

(51) Int. Cl. F I  
**C 1 OM 163/00 (2006.01)** C 1 OM 163/00  
**C 1 OM 129/54 (2006.01)** C 1 OM 129/54  
**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 135/30 (2006.01)** C 1 OM 135/30

請求項の数 9 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-113300 (P2000-113300)	(73) 特許権者	500010875
(22) 出願日	平成12年4月14日 (2000.4.14)		インフィニウム インターナショナル
(65) 公開番号	特開2000-319683 (P2000-319683A)		リミテッド
(43) 公開日	平成12年11月21日 (2000.11.21)		イギリス オックスフォードシャー オー
審査請求日	平成19年4月12日 (2007.4.12)		エックス 1 3 6 ビービー アービングド
(31) 優先権主張番号	9908771:0		ン ミルトン ヒル ビーオーボックス
(32) 優先日	平成11年4月17日 (1999.4.17)		1
(33) 優先権主張国	英国 (GB)	(74) 代理人	100059959
早期審査対象出願			弁理士 中村 稔
前置審査		(74) 代理人	100067013
			弁理士 大塚 文昭
		(74) 代理人	100082005
			弁理士 熊倉 禎男
		(74) 代理人	100084009
			弁理士 小川 信夫
			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】

多割合の潤滑粘度の油を含み、かつ少量の下記の添加剤：

(a) 油溶性無灰分散剤；

(b) 少なくとも 1 種のサリチレート表面活性剤を含む油溶性過塩基性金属洗剤；並びに

(c1) 硫化アルキルフェノール、及び

(c2) 油溶性芳香族アミン酸化防止剤、

の両方をそれと混合することにより、又はそれに添加することにより提供され又は含むトランクピストン船舶ディーゼルエンジン用の潤滑油組成物であって、

その組成物の TBN が少なくとも 10 であることを特徴とする潤滑油組成物。

10

【請求項 2】

洗剤が少なくとも 200 の TBN を有する請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】

洗剤がカルシウム化合物である請求項 1 又は請求項 2 記載の組成物。

【請求項 4】

表面活性剤の少なくとも一種がフェネートである請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 5】

洗剤が硫化カルシウムアルキルフェネートとカルシウムアルキルサリチレートの過塩基性混合物を含む複合体である請求項 4 記載の組成物。

20

## 【請求項 6】

洗剤がカルシウムアルキルフェネートとカルシウムアルキルサリチレートの硫化され、次いで過塩基化された混合物である請求項 4 記載の組成物。

## 【請求項 7】

硫化アルキルフェノールが無灰硫化アルキルフェノールである請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の組成物。

## 【請求項 8】

芳香族アミン酸化防止剤がアルキル化二級アミンである請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の組成物。

## 【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の潤滑油組成物をエンジンに供給することを特徴とするトランクピストン船舶ディーゼルエンジンの潤滑方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は船舶用途、特に使用中の増粘に対する耐性を改良するためのクロス - ヘッドエンジン及びトランクピストンエンジンの両方についての船舶ディーゼル潤滑剤としての使用のための潤滑油組成物に関する。

“船舶”という用語はエンジンを水系容器中に使用されるものに限定しない。当業界で理解されているように、それは上記型の陸系エンジン、例えば、動力発生に使用されるものを含む。

## 【0002】

## 【発明が解決しようとする課題】

クロス - ヘッドエンジン及びトランクピストンエンジン用の潤滑油が知られており、それらの性能を改良するための添加剤として、無灰分散剤及び過塩基性(overbased)洗剤を含むことが知られている。国際特許出願PCT/EP97/0269はこのような用途のための洗剤を記載しており、その表面活性剤はサリチレートを含む。しかしながら、このような洗剤を含む潤滑剤を使用する場合の問題は酸化分解を含む理由のためにその粘度が時間につれて上昇する傾向である。実際に、粘度は、例えば、潤滑剤をエンジン製造業者に許容できなくし、それ故、その意図される目的に不適にするようなレベルに上昇し得る。本発明は特定の酸化防止剤を潤滑剤中に使用することによりその問題を解決する。驚くことに、それらの使用は潤滑剤の意図される適用寿命に許される時間の期間(その間に、定常の増粘が通常起こると予想されるであろう)にわたって安定な潤滑剤粘度を確保し得ることが見出された。

## 【0003】

## 【課題を解決するための手段】

それ故、本発明の第一の局面は多割合の潤滑粘度の油を含み、かつ少量の下記の添加剤：

(a)油溶性無灰分散剤；

(b)油溶性過塩基性金属洗剤〔その表面活性剤系は一種以上の表面活性剤(前記一種の表面活性剤はサリチレートである)、例えば、少なくとも2種の異なる表面活性剤から誘導される〕；及び

(c1)硫黄含有もしくはフェノール性又はその両方である第一油溶性酸化防止剤、又は

(c2)油溶性芳香族アミン酸化防止剤、

又は(c1)及び(c2)の両方

をそれと混合することにより、又はそれに添加することにより提供され又は含む船舶ディーゼルエンジン用の潤滑油組成物であって、

その組成物のTBNが少なくとも10、例えば、少なくとも20であり、かつ組成物の粘度指数が少なくとも90、好ましくは少なくとも100、更に好ましくは少なくとも105であることを特徴とする潤滑油組成物である。

## 【0004】

本発明の第二の局面は添加剤を含む船舶ディーゼルエンジン用の潤滑油組成物の増粘に対する耐性を増進するための本発明の第一の局面に特定された添加剤(a)、(b)並びに(c1)及び(c2)の一種又は両方の使用である。

本発明の第三の局面は本発明の第一の局面に記載の潤滑油組成物をエンジンに供給することを特徴とする船舶ディーゼルエンジン、例えば、トランクピストンエンジンの潤滑方法である。

#### 【0005】

##### 【発明の実施の形態】

“多割合”は組成物の50質量%を超えることを意味する。

“少量”は、一種以上の添加剤の活性成分として計算して、上記添加剤及び組成物中に存在する添加剤の合計質量%の両方に関して、組成物の50質量%未満を意味する。

“含む”又は同語源の用語は上記特徴、工程、整数又は成分の存在を明記すると解されるが、一種以上のその他の特徴、工程、整数、成分又はこれらの群の存在又は追加を排除しない。

“TBN(全アルカリ価)”はASTM D2896により測定されたとおりであり、粘度指数はASTM D270により定義されたとおりである。

本発明の特徴が以下に更に詳しく記載されるであろう。

#### 【0006】

##### 船舶ディーゼルエンジン

本発明の潤滑油組成物は100-1,500 rpm、例えば、300-1,000 rpmのエンジン速度、及び50-3,000、好ましくは100-2,000のシリンダ当りのブレーキ馬力(BHP)を有する4ストロークトランクピストンエンジン中の使用に適しているかもしれない。また、そのエンジンは40-200 rpm、好ましくは60-120 rpmの速度及び500-10,000のシリンダ当りのBHPを有する2ストローククロス-ヘッドエンジンであってもよい。エンジンはトランクピストンエンジンであることが好ましい。潤滑剤組成物

潤滑剤組成物のTBNは少なくとも20、例えば、20から100までの範囲、例えば、30から70までであることが好ましい。潤滑剤組成物の粘度指数は少なくとも90、例えば、少なくとも95、特に少なくとも110であることが好ましい。

潤滑剤組成物は、例えば、少なくとも $10\text{mm}^2\text{s}^{-1}$ 、好ましくは少なくとも $12\text{mm}^2\text{s}^{-1}$ 、更に好ましくは $13\text{mm}^2\text{s}^{-1}$ から $30\text{mm}^2\text{s}^{-1}$ まで、例えば、 $13\text{mm}^2\text{s}^{-1}$ から $25\text{mm}^2\text{s}^{-1}$ までの範囲の100における動粘度(ASTM D445により測定されるような)を有してもよい。

#### 【0007】

##### 潤滑油

潤滑粘度の油(時折、潤滑油と称される)はクロス-ヘッドエンジン又はトランクピストンエンジンの潤滑に適したあらゆる油であってもよい。潤滑油は動物油、植物油又は鉱油であることが好適であり得る。潤滑油は石油由来潤滑油、例えば、ナフテン系ベースオイル、パラフィン系ベースオイル又は混合ベースオイルであることが好適である。また、潤滑油は合成潤滑油であってもよい。好適な合成潤滑油として、合成エステル潤滑油(これらの油として、ジエステル、例えば、ジ-オクチルアジペート、ジ-オクチルセバケート及びトリ-デシルアジペートが挙げられる)、又はポリマー炭化水素潤滑油、例えば、液体ポリイソブテン及びポリ-オレフィンが挙げられる。普通、鉱油が使用される。潤滑油は一般に組成物の60質量%以上、典型的には70質量%以上を構成してもよく、また典型的には $2\text{mm}^2\text{s}^{-1}$ から $40\text{mm}^2\text{s}^{-1}$ まで、例えば、 $3\text{mm}^2\text{s}^{-1}$ から $15\text{mm}^2\text{s}^{-1}$ までの100における動粘度、及び80から100まで、例えば、90から95までの粘度指数を有してもよい。

#### 【0008】

潤滑油の別のクラスはヒドロクラッキングされた油であり、この場合、精製プロセスが水素の存在下で高温及び適度の圧力で中間蒸留物フラクション及び重質蒸留物フラクションを更に分解する。ヒドロクラッキングされた油は典型的には $2\text{mm}^2\text{s}^{-1}$ から $40\text{mm}^2\text{s}^{-1}$ まで、例えば、 $3\text{mm}^2\text{s}^{-1}$ から $15\text{mm}^2\text{s}^{-1}$ までの100における動粘度及び典型的には100から110まで、例えば、105から108までの範囲の粘度指数を有する。

本明細書に使用される“ブライストック”という用語は一般に $28 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ から $36 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ までの100における動粘度を有する真空残油からの溶剤抽出され、脱アスファルトされた生成物であり、典型的には組成物の質量を基準として、30質量%未満、好ましくは20質量%未満、更に好ましくは15質量%未満、最も好ましくは10質量%未満、例えば、5質量%未満の比率で使用されるベースオイルを表す。

【0009】

#### (a)無灰分散剤

分散剤は主たる機能が固体及び液体の汚染物質を懸濁して保持し、それによりそれらを不動態化し、エンジン付着物を低減すると同時にスラッジ付着物を低減することである潤滑組成物用添加剤である。こうして、例えば、分散剤は潤滑剤の使用中に酸化から生じる油不溶性物質を懸濁して維持し、こうしてスラッジ凝集及びエンジンの金属部品上の沈殿又は付着を防止する。

“無灰”は分散剤が、金属を含み、それ故、灰を形成する物質とは対照的に、燃焼時に灰を実質的に形成しない非金属有機物質であることを意味する。無灰分散剤は極性ヘッドを有する長鎖炭化水素を含み、その極性は、例えば、O原子、P原子又はN原子の組み込みに由来する。炭化水素は、例えば、40個から500個までの炭素原子を有する、油溶性を与える親油性基である。こうして、無灰分散剤は分散すべき粒子と会合することができる官能基を有する油溶性ポリマー炭化水素主鎖を含んでもよい。典型的には、分散剤はしばしば橋かけ基を介してポリマー主鎖に結合されたアミン極性部分、アルコール極性部分、アミド極性部分、又はエステル極性部分を含む。無灰分散剤は、例えば、長鎖炭化水素置換モノカルボン酸及びジカルボン酸又はそれらの酸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、及びオキサゾリジン；長鎖炭化水素のチオカルボキシレート誘導体；直接結合されたポリアミンを有する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縮合することにより生成されたマンニッヒ縮合生成物、例えば、米国特許第3,442,808号明細書に記載されたものから選ばれてもよい。

【0010】

油溶性ポリマー炭化水素主鎖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（即ち、50モル%より大きい）の $\text{C}_2$ - $\text{C}_{18}$ 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）、典型的には $\text{C}_2$ - $\text{C}_5$ オレフィンを含むポリマーである。油溶性ポリマー炭化水素主鎖はホモポリマー（例えば、ポリプロピレン又はポリイソブチレン）又は2種以上のこのようなオレフィンのコポリマー（例えば、エチレンと - オレフィン、例えば、プロピレンもしくはブチレンのコポリマー、又は2種の異なる - 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、小モル量、例えば、1～10モル%のコポリマーモノマーが、 - ジエン、例えば、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_{22}$ 非共役ジオレフィンであるコポリマー（例えば、イソブチレンとブタジエンのコポリマー、又はエチレン、プロピレン及び1,4-ヘキサジエンもしくは5-エチリデン-2-ノルボルネンのコポリマー）が挙げられる。また、典型的には700から5000までの平均Mnを有するアタクチックプロピレンオリゴマーがEP-A-490454に記載されているように使用されてもよいだけでなく、ポリエポキシドの如きヘテロポリマーが使用されてもよい。

【0011】

オレフィンポリマーの好ましいクラスはポリブテン、特に、例えば、 $\text{C}_4$ 製油所流の重合により調製されてもよいようなポリイソブテン(PIB)又はポリ-n-ブテンである。オレフィンポリマーのその他の好ましいクラスはエチレン - オレフィン(EAO)コポリマー及び、例えば、WO-94/13709に記載されているような、夫々の場合に高度（例えば、30%より大きい）の末端ビニリデン不飽和を有する - オレフィンホモポリマー及びコポリマー（これらは分散剤を得るために官能化されてもよく、またアミン化されてもよい）である。

分散剤として、例えば、長鎖炭化水素置換カルボン酸の誘導体が挙げられ、例は高分子量ヒドロカルビル置換コハク酸の誘導体である。分散剤の注目すべき群は、例えば、上記酸（又は誘導体）を窒素含有化合物、有利にはポリアルキレンポリアミン、例えば、ポリエ

10

20

30

40

50

チレンポリアミンと反応させることによりつくられた、炭化水素置換スクシンイミドである。例えば、米国特許第3,202,678号、同第3,154,560号、同第3,172,892号、同第3,024,195号、同第3,024,237号、同第3,219,666号及び同第3,216,936号、並びにBE-A-66,875に記載されているようなポリアルキレンポリアミンとアルケニル無水コハク酸の反応生成物が特に好ましく、これらはそれらの性質を改良するために後処理、例えば、ホウ酸処理（米国特許第3,087,936号及び同第3,254,025号に記載されているように）、フッ素化またオキシレート化されてもよい。例えば、ボレーションはアシル窒素含有分散剤を酸化ホウ素、ハロゲン化ホウ素、ホウ酸及びホウ酸のエステルから選ばれたホウ素化合物で処理することにより行い得る。

【0012】

#### (b)過塩基性金属洗剤

洗剤はエンジン中のピストン付着物、例えば、高温ワニス及びラッカー付着物の形成を減少する添加剤である。それは通常酸中和特性を有し、微細な固体を懸濁して保つことができる。殆どの洗剤は金属“石鹼”、即ち、時折表面活性剤と称される、酸性有機化合物の金属塩をベースとする。

洗剤は一般に長い疎水性テールを有する極性ヘッドを含み、その極性ヘッドは酸性有機化合物の金属塩を含む。多量の金属塩基は過剰の金属化合物、例えば、酸化物又は水酸化物を二酸化炭素の如き酸性ガスと反応させて中和された洗剤を金属塩基（例えば、炭酸塩）ミセルの外層として含む過塩基性洗剤を得ることにより含まれる。本発明の過塩基性洗剤は少なくとも200、好ましくは少なくとも250、特に少なくとも300、例えば、600までのTB

Nを有し得る。サリチレートに加えて、使用し得る表面活性剤として、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、及びナクテネート並びにその他の油溶性カルボキシレートが挙げられる。硫化フェネートが好ましい。金属はアルカリ金属又はアルカリ土類金属、例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウム、及びマグネシウムであってもよい。カルシウムが好ましい。

過塩基性金属化合物の表面活性剤系のための表面活性剤は、例えば、芳香族環の置換基として少なくとも一つのヒドロカルビル基を含むことが好ましい。本明細書に使用される“ヒドロカルビル”という用語は、関係する基が主として水素原子及び炭素原子を含み、炭素原子を介してその分子の残部に結合されているが、その基の実質的に炭化水素の特性を減じるのに不十分の割合のその他の原子又は基の存在を排除しないことを意味する。有利には、本発明の使用のための表面活性剤中のヒドロカルビル基は脂肪族基、好ましくはアルキル基又はアルキレン基、特にアルキル基（これは線状であってもよく、また分岐していてもよい）である。表面活性剤中の炭素原子の合計数は所望の油溶性を付与するのに少なくとも充分であるべきである。

【0013】

本発明に従って使用されるサリチレート表面活性剤は硫化されてなくてもよく、また硫化されていてもよく、化学的に変性されていてもよく、かつ/又は、例えば、以下にフェネートについて説明されるような付加的な置換基を含んでいてもよい。また、以下に記載される方法と同様の方法がヒドロカルビル置換サリチル酸を硫化するのに使用されてもよく、これらの方法は当業者に公知である。サリチル酸は典型的にはフェノキシドのカルボキシル化、コルベ-シュミット方法により調製され、その場合には、一般にカルボキシル化されなかったフェノールとの混合物中に得られるであろう（通常、希釈剤中）。

本発明のサリチレートが誘導される油溶性サリチル酸中の好ましい置換基は以下のフェノールの説明中にRにより表される置換基である。アルキル置換サリチル酸において、そのアルキル基は5個から100個まで、好ましくは9個から30個まで、特に14個から20個までの炭素原子を含むことが有利である。

本発明に使用されるフェネート表面活性剤は硫化されなくてもよく、また好ましくは硫化されてもよい。更に、フェネートとして、一つより多いヒドロキシル基（例えば、アルキルカテコールからの）又は縮合芳香族環（例えば、アルキルナフトール）を含むもの及び

10

20

30

40

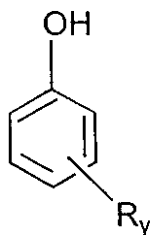
50

化学反応により変性されたもの、例えば、アルキレン橋かけされたもの及びマンニッヒ塩基縮合されたもの並びにサリゲニン型のもの（塩基性条件下のフェノールとアルデヒドの反応により生成された）が挙げられる。

フェネート表面活性剤がベースとする好ましいフェノールは下記の式 I :

【 0 0 1 4 】

【 化 1 】



I

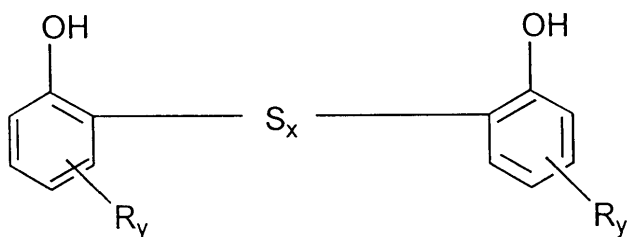
【 0 0 1 5 】

（式中、R はヒドロカルビル基を表し、かつ y は 1 ~ 4 を表す）から誘導されてもよい。y が 1 より大きい場合、そのヒドロカルビル基は同じであってもよく、また異なってもよい。

フェノールは硫化形態で頻繁に使用される。硫化ヒドロカルビルフェノールは典型的には下記の式 II :

【 0 0 1 6 】

【 化 2 】



II

【 0 0 1 7 】

（式中、x は一般に 1 から 4 までである）により表し得る。或る場合には、2 分子より多いフェノール分子が  $S_x$  ブリッジにより結合されてもよい。

上記式において、R により表されるヒドロカルビル基はアルキル基であることが有利であり、これは有利には 5 個から 100 個まで、好ましくは 5 個から 40 個まで、特に 9 個から 12 個までの炭素原子を含み、全ての R 基中の炭素原子の平均数は油中の適当な溶解性を確実にするために少なくとも約 9 である。好ましいアルキル基はノニル（トリプロピレン）基である。

以下の説明において、ヒドロカルビル置換フェノールは便宜上アルキルフェノールと称されるであろう。

硫化フェノール又は硫化フェネートを調製するのに使用される硫化剤は  $-(S)_x$ -橋かけ基（式中、x は一般に 1 から約 4 までである）をアルキルフェノールモノマー基の間に導入するあらゆる化合物又は元素であってもよい。こうして、その反応は元素状硫黄又はそのハロゲン化物、例えば、二塩化硫黄又は更に好ましくは一塩化硫黄を用いて行なわれてもよい。元素状硫黄が使用される場合、硫化反応はアルキルフェノール化合物を 50 から 250

10

20

30

40

50

まで、好ましくは少なくとも100 で加熱することにより行なわれてもよい。元素状硫黄の使用は典型的には上記の橋かけ基-(S)<sub>x</sub>-の混合物を生じるであろう。ハロゲン化硫黄が使用される場合、その硫化反応はアルキルフェノールを-10 から120 まで、好ましくは少なくとも60 で処理することにより行なわれてもよい。その反応は好適な希釈剤の存在下で行なわれてもよい。希釈剤は実質的に不活性の有機希釈剤、例えば、鉱油又はアルカンを含むことが有利である。いずれの場合にも、その反応は実質的な反応を行うのに十分な時間の期間にわたって行なわれる。一般に硫化剤 1 当量当り0.1モルから 5 モルまでのアルキルフェノール物質を使用することが好ましい。 元素状硫黄が硫化剤として使用される場合、塩基触媒、例えば、水酸化ナトリウム又は有機アミン、好ましくは複素環アミン（例えば、モルホリン）を使用することが望ましいかもしれない。

10

#### 【0018】

硫化方法の詳細は当業者に公知である。

それらが調製される様式にかかわらず、過塩基性金属化合物を調製するのに有益な硫化アルキルフェノールは一般に希釈剤及び未反応アルキルフェノールを含み、硫化アルキルフェノールの質量を基準として、一般に 2 質量%から20質量%まで、好ましくは 4 質量%から14質量%まで、最も好ましくは 6 質量%から12質量%までの硫黄を含む。

先に示されたように、本明細書に使用される“フェノール”という用語は、例えば、アルデヒドとの化学反応により変性されたフェノール及びマンニッヒ塩基縮合フェノールを含む。

フェノールが変性し得るアルデヒドとして、例えば、ホルムアルデヒド、プロピオンアルデヒド及びブチルアルデヒドが挙げられる。好ましいアルデヒドはホルムアルデヒドである。使用に適したアルデヒド変性フェノールが、例えば、米国特許第5259967号明細書に記載されている。

20

マンニッヒ塩基縮合フェノールはフェノール、アルデヒド及びアミンの反応により調製される。好適なマンニッヒ塩基縮合フェノールの例が英国特許第2121432号明細書に記載されている。

一般に、フェノールは上記置換基以外の置換基を含んでもよいが、但し、このような置換基がフェノールの表面活性剤特性を有意に減じないことを条件とする。このような置換基の例はメトキシ基及びハロゲン原子である。

#### 【0019】

洗剤は、例えば、硫化カルシウムアルキルフェネートとカルシウムアルキルサリチレートの過塩基性混合物を含む錯体、例えば、フェネート及びサリチレート表面活性剤基が過塩基化方法中に組み込まれるハイブリッド物質であってもよい。

ハイブリッド物質の特別な例として、下記の物質が挙げられる。

i) 少なくとも 2 種の表面活性剤（その少なくとも一種がフェノール又はその誘導体であり、かつその他又は少なくとも一種のその他がフェノール表面活性剤以外の表面活性剤である）から誘導でき、また好ましくは誘導された表面活性剤系を含む過塩基性カルシウム洗剤〔表面活性剤系中の前記フェノールの割合（本明細書に記載されたようにして測定される）が少なくとも10質量%であり、過塩基性洗剤が少なくとも10のTBN: %表面活性剤比（以下に定義される）を有する〕

40

TBN: %表面活性剤比とは独立に、表面活性剤中のフェノールの割合は少なくとも20質量%、好ましくは少なくとも40質量%、更に好ましくは少なくとも45質量%、例えば、50質量%から90質量%までの範囲である。フェノールの割合とは独立に、TBN: %表面活性剤比が少なくとも11、好ましくは少なくとも14、更に好ましくは少なくとも16、有利には少なくとも16、特に少なくとも19、更に特別には少なくとも21、例えば、少なくとも25、例えば、30以上まで、又は40以上までである。

#### 【0020】

ii) 少なくとも 2 種の表面活性剤（その少なくとも一種がサリチル酸又はその誘導体であり、かつその他又は少なくとも一種のその他がサリチル酸表面活性剤以外の表面活性剤である）から誘導でき、また好ましくは誘導された表面活性剤系を含む過塩基性カルシウム

50

洗剤〔表面活性剤系中の前記サリチル酸の割合（本明細書に記載されたようにして測定される）が少なくとも10質量％であり、過塩基性洗剤が少なくとも10のTBN:％表面活性剤比（以下に定義される）を有する〕 TBN:％表面活性剤比とは独立に、表面活性剤中のサリチル酸の割合は少なくとも20質量％、好ましくは少なくとも30質量％、更に好ましくは少なくとも45質量％、例えば、50質量％から90質量％までの範囲である。サリチル酸の割合とは独立に、TBN:％表面活性剤比が少なくとも11、好ましくは少なくとも14、更に好ましくは少なくとも16、有利には少なくとも18、特に少なくとも19、更に特別には少なくとも21、例えば、少なくとも25、例えば、30以上まで、又は40以上までである。

#### 【0021】

iii)フェノールとスルホン酸から誘導でき、また好ましくは誘導された表面活性剤系を含む過塩基性カルシウム洗剤〔表面活性剤系中のフェノール対スルホン酸の割合（本明細書に記載されたようにして測定される）が15:85質量％から95:15質量％まで、好ましくは30:70質量％から70:30質量％まで、特に40:60質量％から60:40質量％までの範囲であり、かつ少なくとも15、好ましくは少なくとも17、特に19以上のTBN:％表面活性剤比（以下に定義される）〕

10

iv)フェノール、サリチル酸及びスルホン酸から誘導でき、また好ましくは誘導された表面活性剤系を含む過塩基性カルシウム洗剤〔表面活性剤系中のフェノール対サリチル酸対スルホン酸の割合（本明細書に記載されたようにして測定される）が5-90質量％:5-90質量％:20-80質量％、好ましくは20-80質量％:20-80質量％:10-50質量％、更に好ましくは30-50質量％:25-50質量％:15-35質量％の範囲であり、かつ少なくとも10、好ましくは少なくとも12、特に14以上のTBN:％表面活性剤比（以下に定義される）〕

20

#### 【0022】

ハイブリッド物質のTBNは好ましくは少なくとも330、例えば、少なくとも350、更に好ましくは少なくとも400、最も好ましくは400から600までの範囲、例えば、500までである。典型的には、潤滑剤組成物中の過塩基性金属化合物の量は、活性成分を基準として、少なくとも0.5質量％、特に組成物の質量を基準として、0.5質量％から20質量％までの範囲、例えば、2質量％から12質量％まで、例えば、2質量％から7質量％までである。過塩基性カルシウム洗剤中の表面活性剤の％、及び表面活性剤系中の個々の表面活性剤、例えば、フェノールの％は以下に示される方法により測定された％である。

#### 【0023】

30

#### 1. 過塩基性洗剤の透析

20時間にわたって毎時3～4回の速度でサイフォンするn-ヘキサンを使用して、既知の量（Ag、約20g）の液体過塩基性カルシウム洗剤化合物（その他の潤滑油添加剤を実質的に含まない）をソクスレー抽出機（高さ150mm x 内径75mm）中で膜により透析する。膜は実質的に全ての金属含有化合物を保持し、サンプルの実質的に全ての残部を透過するものであるべきである。好適な膜の例は商品名トロジャンズとしてカーター・ワラス社（ニューヨーク、NY10105）の部門であるカーターズ・プロダクにより供給されるガムゴム膜である。透析工程の完結時に得られた透析液及び残渣を蒸発、乾燥させ、次いで残っている揮発性物質を真空オープン（1トール未満又は約130 Pa未満で100 ）中で除去する。乾燥残渣の質量(g)をBと称する。液体サンプル中の過塩基性洗剤物質の％（C）は式：

40

#### 【数1】

$$C = (B / A) \times 100\%$$

により示される。

透析技術に関する背景情報がAmos,R.及びAlbaugh,E.W.著“Chromatography in Petroleum Analysis”, Altgelt,K.H.及びGouw,T.H.編集, 417-422頁, マルセル・デッカー社（ニューヨーク及びバセル）, 1979により示される。

#### 【0024】

#### 2. TBN:％全表面活性剤比の測定

25容積％の塩酸（比重1.18）少なくとも200mlを節8.1.1に使用する以外は、ASTM D3712の節8.1～8.1.2に明記されたようにして、既知の量（Dg、約10g）の乾燥残渣を加水分解す

50



る。使用される塩酸の量は有機物質（表面活性剤）及び無機物質（カルシウム含有物質、例えば、塩化カルシウム）への過塩基性洗剤残渣の酸性化／加水分解を行うのに充分であるべきである。合わせたエーテル抽出液を無水硫酸ナトリウムに通すことによりそれらを乾燥させる。硫酸ナトリウムをきれいなエーテルですすぎ、合わせたエーテル溶液を蒸発、乾燥させ（約110℃）、加水分解された残渣を得る。乾燥した加水分解残渣の質量(g)をEと称する。

初期の液体過塩基性洗剤中の全表面活性剤の%、Yは式

【数2】

$$Y = (E/D) \times C$$

により示され、またTBN: %全表面活性剤比、Xは式

【数3】

$$X = (\text{液体過塩基性洗剤のTBN}) / Y$$

により示される。

Xを測定する際に、遊離形態（即ち、塩又はその他の誘導体の形態ではない）の表面活性剤の質量が使用されることが注目されるであろう。

【0025】

### 3. 表面活性剤系中の個々の表面活性剤（それらの遊離形態）の測定

以下に記載される技術は過塩基性洗剤から誘導された加水分解された表面活性剤混合物から加水分解形態の個々の表面活性剤を単離する。以下に示されるように、夫々個々の表面活性剤の比率は加水分解された表面活性剤混合物中の加水分解形態の個々の表面活性剤の質量基準の比率である。こうして、例えば、過塩基性洗剤がカルシウムフェネート/スルホネート/サリチレート表面活性剤系を含む場合、表面活性剤系中の個々の表面活性剤の比率は夫々フェノール、スルホン酸及びサリチル酸の比率として表される。

個々の表面活性剤の比率は下記の方法により測定し得る。

既知の量（Fg、約1g）の上記のようにして得られた乾燥加水分解残渣を60-100 USメッシュのフロリシルで充填された450 x 25 mm（内径）のフリットガラスカラムの上部に入れる。フロリシルは8014-97-9のCAS番号を有するケイ酸マグネシウムである。カラムを次第に増加する極性の7種の溶媒、即ち、ヘプタン、シクロヘキサン、トルエン、エチルエーテル、アセトン、メタノール、そして最後に50容量%のクロロホルム、44容量%のイソプロパノール、及び6容量%のアンモニア液（比重0.88）の混合物の夫々の250mlずつで溶離する。夫々のフラクションを回収し、蒸発、乾燥させ、得られる残渣を計量し、次いで分析してフラクション中に含まれる一種以上の表面活性剤の量（G<sup>1</sup>、G<sup>2</sup>、G<sup>3</sup>...g）及び性質を測定する。

【0026】

フラクション（又は加水分解残渣）の分析は、例えば、当業者に知られているクロマトグラフィー技術、分光分析技術、及び/又は滴定技術（着色指示薬又は電位差）により行い得る。過塩基性洗剤がスルホネート表面活性剤及びサリチレート表面活性剤を含む場合、これらの表面活性剤の加水分解により得られたスルホン酸及びサリチル酸が通常カラムから一緒に溶離されるであろう。この場合、またそれを含む混合物中のスルホン酸の比率を測定することが必要であるその他の場合、混合物中のスルホン酸の比率はEptonによりTrans. Far. Soc. 1948年4月, 226に記載された方法により測定し得る。

上記方法において、加水分解形態の所定の表面活性剤の質量（g、H<sup>1</sup>と称される）がそれを含む一種以上のフラクションから測定され、こうして初期の過塩基性洗剤の表面活性剤系中のその表面活性剤の比率は

【数4】

$$(H^1 / F) \times 100\%$$

である。

【0027】

表面活性剤系を基準とする個々の表面活性剤（それらの遊離形態、即ち、塩又はその他の誘導体の形態ではない）の%（質量基準）が出発物質として使用された表面活性剤の比率

から予測し得る。但し、“反応性成分”(r.i.)の%が表面活性剤出発物質の夫々について知られていることを条件とする。次いで液体過塩基性生成物中の全表面活性剤(それらの遊離形態)の%が予測でき、TBN: %表面活性剤比が測定し得る。本明細書に使用される“反応性成分”という用語は金属カルシウムと会合される表面活性剤の%(質量基準)である。

#### 【0028】

別の実施態様において、洗剤は、例えば、カルシウムアルキルフェネートとカルシウムアルキルサリチレートの硫化され、次いで過塩基化された混合物を含んでもよい。その例、即ち、

- a) アルキルサリチレート - アルキルフェネートのアルキル置換基が少なくとも35重量%かつせいぜい85重量%の比率の線状アルキル(その炭素原子の数は12~40個、好ましくは18~30個の炭素原子である)と、最高65重量%の分岐アルキル(その炭素原子の数は9~24個、好ましくは12個の炭素原子である)であり、
- b) アルキルサリチレート - アルキルフェネート混合物中のアルキルサリチレートの比率が少なくとも22モル%、好ましくは少なくとも25モル%であり、かつ
- c) 全体としてのアルキルサリチレート - アルキルフェネートに対するアルカリ土類塩基のモル比が1.0~3.5であることを特徴とする、硫化され、過アルカリ化されたアルカリ土類アルキルサリチレート - アルキルフェネート型の潤滑油用洗剤 - 分散剤添加剤が欧州特許出願第750,659号明細書に記載されている。

#### 【0029】

##### (c1) 第一酸化防止剤

硫黄含有酸化防止剤(化合物)の例は好ましくは $C_5$ - $C_{12}$ 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、無灰油溶性フェネート及び硫化フェネート、リン硫化又は硫化炭化水素、リンエステル及びその他の硫黄含有モリブデン含有化合物である。硫黄含有酸化防止剤のその他の例はジヒドロカルビルジチオホスフェート化合物又はジヒドロカルビルジチオカルバメート化合物の金属塩であり、その金属はZn、Mn、Ni、Al、1族金属及び2族金属から選ばれる。その他の硫黄含有化合物として、欧州特許出願第699759号明細書に記載されたもの、例えば、油、脂肪又はポリオレフィンの硫化物が挙げられ、この場合、2個以上の硫黄原子を有する硫黄基が分子構造中に隣接され、一緒に結合されている。例として、硫化マッコウ鯨油、硫化ピネン油、硫化大豆油、硫化ポリオレフィン、硫化エステル、ジアルキルジスルフィド、ジアルキルポリスルフィド、ジベンジルジスルフィド、ジターシャリーブチルジスルフィド、ポリオレフィンポリスルフィド、チアジアゾール型化合物、例えば、ビス - アルキルポリスルフィドチアジアゾール、及び硫化フェノールが挙げられる。

式IIにより表されるようなフェネート表面活性剤の調製に関して上記された硫化アルキルフェノールが特に好ましい。

フェノール系酸化防止剤として、当業界で知られているものが挙げられる。

#### 【0030】

##### (c2) 芳香族アミン酸化防止剤

好適な芳香族アミン含有酸化防止剤の例は少なくとも1個のアミン窒素原子に直接結合された少なくとも一つの芳香族基を有する芳香族アミンである。二級芳香族アミン、特に同じアミン窒素原子に結合された二つの芳香族基を有するものが好ましいが、その他の芳香族アミンの使用が排除されない。アミンは一つ以上の芳香族基、例えば、少なくとも二つの芳香族基を含んでもよい。二つの芳香族基が存在する場合、両方が同じアミン窒素に直接結合されていることが好ましい。二つの芳香族基が共有結合又は原子もしくは基(例えば、酸素原子もしくは硫黄原子、又は $-CO-$ 、 $-SO_2-$ もしくはアルキレン基)により結合されている化合物が使用されてもよい。芳香族環(これらは炭化水素であることが好ましい)は未置換であってもよく、またアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシル基、アシルアミノ基、ヒドロキシ基、及びニトロ基から選ばれた一つ以上の置換基により置換されていてもよい。アルキル置換芳香族炭化水素環を含むアミン

、特に二つのアルキル置換フェニル基を含むものが好ましい。好ましいN-アリールアミンはナフチルアミンそして特に、アルキル置換ジフェニルアミン（そのアルキル基は同じであってもよく、また異なってもよく、1～28個の炭素原子を有する）を含むジフェニルアミンである。その他の窒素含有酸化防止剤、例えば、フェノチアジン型化合物がまた使用されてもよい。

その他の既知の添加剤が本発明の潤滑油組成物に混入されてもよい。但し、それらが本発明において特定された添加剤とは異なることを条件とする。それらは、例えば、分散剤；洗剤、例えば、単一洗剤系又は混合洗剤系；防錆剤；耐磨耗剤；酸化防止剤；腐蝕抑制剤；摩擦改質剤又は減摩剤；流動点降下剤；消泡剤；粘度改質剤；及び表面活性剤を含んでもよい。

それらは当業界で知られている割合で合わされる。

TPEO（トランクピストンエンジンオイル）用添加剤に典型的な比率は以下のとおりである。

【 0 0 3 1 】

【表 1】

添加剤	質量%a.i.* (広い範囲)	質量%a.i.* (好ましい範囲)
一種以上の洗剤	0.5-15	2-7
一種以上の分散剤	0.5-5	1-3
一種以上の耐磨耗剤	0.1-1.5	0.5-1.3
酸化防止剤	0.1-3	0.5-1.5
防錆剤	0.03-0.15	0.05-0.1
流動点降下剤	0.03-0.15	0.05-0.1
鉱油又は合成ベースオイル	残部	残部

\*最終油を基準とする活性成分の質量%

MDCL（船舶ディーゼルシリンダ潤滑剤）用添加剤に典型的な比率は以下のとおりである。

【 0 0 3 2 】

【表 2】

添加剤	質量%a.i.* (広い範囲)	質量%a.i.* (好ましい範囲)
一種以上の洗剤	1-25	3-12
一種以上の分散剤	0.5-5	1-3
一種以上の耐摩耗剤	0.1-1.5	0.5-1.3
酸化防止剤	0.1-5	0.5-3
流動点降下剤	0.03-0.15	0.05-0.1
鉱油又は合成ベースオイル	残部	残部

10

\*最終油を基準とする活性成分の質量%

#### 【0033】

多種の添加剤が使用される場合、添加剤を含む一種以上の添加剤パッケージ又は濃厚物を調製することが望ましいかもしれないが、必須ではなく、それにより数種の添加剤がベースオイルに同時に添加されて潤滑油組成物を生成し得る。潤滑油への一種以上の添加剤パッケージの溶解は溶剤により、また温和な加熱を伴う混合により促進されてもよいが、これは必須ではない。一種以上の添加剤パッケージは、一種以上の添加剤パッケージが所定量のベース潤滑剤と合わされる時に、所望の濃度を与え、かつ/又は最終配合物中で意図される作用を行うのに適した量で一種以上の添加剤を含むように配合されるであろう。こうして、本発明の成分a)及びb)がその他の望ましい添加剤と一緒に少量のベースオイル又はその他の相溶性溶媒と混合されて、適当な比率の添加剤、例えば、添加剤パッケージを基準として、2.5質量%（重量基準）から90質量%まで、好ましくは5質量%から75質量%まで、最も好ましくは8質量%から60質量%までの量の活性成分を含む添加剤パッケージ（残部がベースオイルである）を生成し得る。

20

最終配合物は典型的には約5質量%から40質量%までの一種以上の添加剤パッケージを含んでもよく、残部がベースオイルである。

30

本明細書に使用される“活性成分”(a.i.)という用語は希釈剤ではない添加剤物質を表す。

本明細書に使用される“油溶性”又は“油分散性”という用語はこれらの化合物又は添加剤があらゆる比率で油に可溶性、溶解性、混和性であり、又は懸濁し得ることを必ずしも示さない。しかしながら、これらは、それらが、例えば、油が使用される環境中でそれらの意図される効果を与えるのに十分な程度に油に可溶性又は安定に分散性であることを意味する。更に、その他の添加剤の付加的な混入がまた所望により特別な添加剤の高レベルの混入を可能にし得る。

40

本発明の潤滑剤組成物は混合の前後に化学的に同じに留まってもよく、留まらなくてもよい特定の個々の（即ち、別々の）成分を含む。

#### 【0034】

##### 【実施例】

本発明が下記の実施例により説明されるが、これらに限定されない。

##### 成分

実施例に使用した成分は以下のとおりであった。

##### 過塩基性金属洗剤

X - 以下のようにして調製された表面活性剤フェノール、スルホン酸及びサリチル酸の過塩基性カルシウム塩（フェネート/スルホネート/サリチレート）

50

トルエン(490g)、メタノール(330g)、水(30g)及び150N希釈剤油(22g)を反応器に導入し、温度を約20 に保ちながら混合した。水酸化カルシウム( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) (150g)を添加し、混合物を攪拌しながら40 に加熱した。この方法で得られたスラリーに、以下に特定されるフェノール表面活性剤(127g)、スルホン酸表面活性剤(98g)、及びトルエン(100g)の40 に保たれた混合物、続いて更なる量(50g)のトルエンを添加した。また以下に特定されるサリチル酸表面活性剤(172g)を混合物に導入した。

#### 【 0 0 3 5 】

水酸化カルシウムによる表面活性剤の中和後に、混合物の温度を約28 に下げ、約28 に保ちながら二酸化炭素(62g)を実質的に全ての二酸化炭素が反応混合物に吸収されて塩基性物質を生成するような速度で混合物に注入した。次いで温度を60分間にわたって60 に上昇し、その後に混合物を30分間にわたって約28 の温度に冷却した。28 で、更なる量(122g)の水酸化カルシウムを添加し、二酸化炭素(62g)を仕込んだ。この第二炭酸化工程後に、温度を90分間にわたって60 に上昇した。

続いて、極性溶媒を蒸留して除き、生成物を濾過して沈降物を除去した。次いで残っている揮発性物質を蒸留して除き、希釈剤油(122g)を添加した。

先の調製に使用したフェノールは一塩化硫黄とターシャリーノニル(トリプロピレン)フェノール(主としてパラ置換)及びターシャリージノニルフェニル(主として2,4-置換)の65/35(質量基準)ブレンドとから合成された硫化アルキルフェノール(a.i.=84; r.i.=40)であった。先の調製に使用したスルホン酸は683の分子量を有する、 $\text{SO}_3$ (液体 $\text{SO}_2$ 中)から誘導されたアルキルベンゼンスルホン酸(a.i.=96; r.i.=84)であり、またその調製に使用したサリチル酸はアルキルサリチル酸(a.i.=98; r.i.=70)であった。

#### 【 0 0 3 6 】

##### 分散剤

P - ポリイソブテニル無水コハク酸 - ポリアミン反応生成物

##### 酸化防止剤

Q - ノニルフェニルスルフィド

R - ノニル置換ジフェニルアミン

##### その他の化合物

S - 一級C8アルコール及び二級C4アルコールからつくられた亜鉛ジアルキルジチオホスフェート(ZDDP)

T - 一級C8アルコールからつくられた亜鉛ジアルキルジチオホスフェート(ZDDP)

U - 解乳化剤

#### 【 0 0 3 7 】

##### 潤滑剤組成物及び試験

上記した成分X及び成分P～Uを原料油と混合することにより船舶ディーゼル潤滑油としての潤滑剤組成物を調製した。高温でブレンドすることにより混合を行った。組成物は下記の割合(質量%基準)を含んでいた: X 11.4; Q 7.5; R 7.5; P 2.22。

船舶ディーゼルエンジンを潤滑するための組成物の使用中に周期的にサンプリングし、方法ASTM D445に従ってその動粘度を100 で測定することにより潤滑組成物を試験した。試験を2種の異なる中間速度のトランクピストン船舶ディーゼルエンジンについて行った。

##### 結果

試験で得られた結果を下記の表3に示す。表中、粘度を100 における $\text{mm}^2\text{s}^{-1}$ で表す。

#### 【 0 0 3 8 】

##### 【表3】

エンジン	初期粘度	最高粘度	試験期間(時間)	粘度上昇率(%)
ワートシラ8L46	13.5	14.22	4,500	5.33
MAN B+W				
7L48/60	14.0	14.61	3,000	4.36

#### 【 0 0 3 9 】

結果は上記型のエンジンに予想されるものと比較して非常に低い増粘を示す。エンジンピ

ルダーにより設定された限界は約30%の上昇を許している。

また、本発明の実施において、表面活性剤系が2-ヒドロキシベンゼンスルホン酸又はアルカリールエタン酸から、例えば、それらのカルシウム形態で誘導されるものが洗剤として使用されてもよく、かつ/又は亜鉛ジヒドロカルビルジチオホスフェート(ZDDP)が酸化防止剤として使用されてもよいことが注目されるべきである。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

<b>C 1 0 M 159/20</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 0 M 159/20	
<b>C 1 0 M 159/22</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 0 M 159/22	
C 1 0 N 10/04	(2006.01)	C 1 0 N 10:04	
C 1 0 N 20/00	(2006.01)	C 1 0 N 20:00	Z
C 1 0 N 20/02	(2006.01)	C 1 0 N 20:02	
C 1 0 N 30/02	(2006.01)	C 1 0 N 30:02	
C 1 0 N 30/04	(2006.01)	C 1 0 N 30:04	
C 1 0 N 30/10	(2006.01)	C 1 0 N 30:10	
C 1 0 N 40/25	(2006.01)	C 1 0 N 40:25	

(74)代理人 100086771

弁理士 西島 孝喜

(74)代理人 100084663

弁理士 箱田 篤

(72)発明者 エイドリアン ダン

イギリス オックスフォードシャー エスエヌ7 7アールエヌ ファーリングドン アッフイン  
グトン クレイヴァン コモン 2 2

審査官 森 健一

(56)参考文献 特開昭 6 4 - 0 6 5 1 9 3 ( J P , A )

特開平 0 4 - 2 6 4 1 9 8 ( J P , A )

特開平 1 0 - 5 0 0 1 6 1 ( J P , A )

特開平 0 4 - 5 0 5 6 3 7 ( J P , A )

特開平 1 1 - 0 3 5 9 6 2 ( J P , A )

特開平 0 7 - 3 3 1 2 7 0 ( J P , A )

特開平 0 5 - 1 1 2 7 9 1 ( J P , A )

特開平 0 1 - 5 0 0 9 1 2 ( J P , A )

特開平 1 0 - 2 8 7 8 9 5 ( J P , A )

特表 2 0 0 2 - 5 3 9 3 2 1 ( J P , A )

特開昭 6 3 - 1 7 9 9 9 9 ( J P , A )

特表平 0 9 - 5 0 6 3 7 5 ( J P , A )

特開平 1 1 - 0 9 2 7 7 8 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C10M 101/00-177/00

C10N 10/00- 80/00