

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6833813号
(P6833813)

(45) 発行日 令和3年2月24日(2021.2.24)

(24) 登録日 令和3年2月5日(2021.2.5)

(51) Int.Cl.

F 1

C 1 OM 133/06	(2006.01)	C 1 OM 133/06	
C 1 ON 30/00	(2006.01)	C 1 ON 30:00	Z
C 1 ON 30/14	(2006.01)	C 1 ON 30:14	
C 1 ON 30/12	(2006.01)	C 1 ON 30:12	
C 1 ON 40/25	(2006.01)	C 1 ON 40:25	

請求項の数 10 (全 33 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2018-506315 (P2018-506315)	(73) 特許権者 510247397 トータル マーケティング サービス フランス国 92800 ピュトー コース ミシェル 24
(86) (22) 出願日	平成28年8月3日(2016.8.3)	
(65) 公表番号	特表2018-522131 (P2018-522131A)	
(43) 公表日	平成30年8月9日(2018.8.9)	
(86) 國際出願番号	PCT/EP2016/068477	(74) 代理人 100079049 弁理士 中島 淳
(87) 國際公開番号	W02017/021426	(74) 代理人 100084995 弁理士 加藤 和詳
(87) 國際公開日	平成29年2月9日(2017.2.9)	(72) 発明者 ドワイアン、 バレリー フランス共和国 38080 フール リュ デュ モラール 10
審査請求日	令和1年7月3日(2019.7.3)	(72) 発明者 シャランコン、 セリーヌ フランス共和国 42800 サン=マルタン=ラ=ブレンヌ クルシエール シャントルザール 24 ビス
(31) 優先権主張番号	1557492	
(32) 優先日	平成27年8月3日(2015.8.3)	
(33) 優先権主張国・地域又は機関	フランス (FR)	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】エンジンにおける部品の金属損失を防止及び／又は低減するための脂肪族アミンの使用

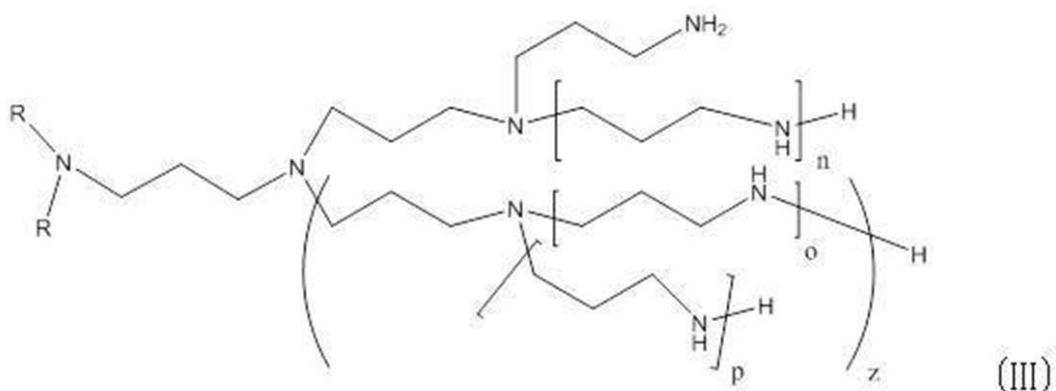
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

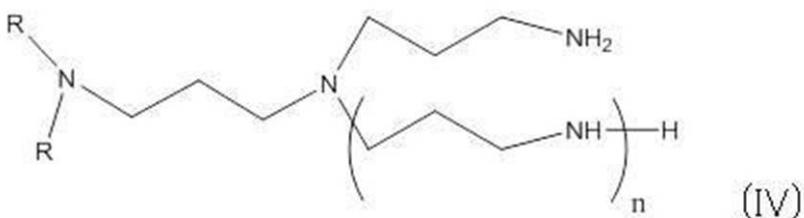
エンジンの金属部品の表面の一部又は全体を不動態化し、前記金属部品の金属損失を防止及び／又は低減するための、潤滑組成物における 1 又は複数の可溶性脂肪族アミンの使用であつて：

前記脂肪族アミンが、式(III)のポリアルキルアミン及び式(IV)のポリアルキルアミンからなる群より選択される少なくとも 1 つのポリアルキルアミンの混合物を含み
：

【化1】



【化2】



式中、

Rは、同一でも異なっていてもよく、8～22個の炭素原子を含む直鎖又は分岐状のアルキル基を表し、

n及びzは、互いに独立して、0、1、2又は3を表し、

o及びpは、zが0より大きいとき、互いに独立して、0、1、2又は3を表し、

ここで、前記混合物は、分岐状化合物、又はその誘導体を少なくとも3重量%含む；前記使用。

【請求項2】

前記混合物が、純粋な直鎖構造を有する化合物を少なくとも5重量%含む、請求項1に記載の使用。

【請求項3】

前記混合物が、少なくともn又はzが1以上となる分岐状化合物を少なくとも4重量%含む、請求項1又は請求項2に記載の使用。

【請求項4】

前記混合物が、n、o、p及びzがそれぞれ独立に1又は2である式(III)のポリアルキルアミン、並びにnが1又は2である式(IV)のポリアルキルアミンからなる群より選択される少なくとも1つを含む、請求項1～請求項3のいずれか一項に記載の使用。

【請求項5】

前記混合物が、n、o、p及びzがそれぞれ独立に0、1又は2である式(III)のポリアルキルアミン、及びnが0、1又は2である式(IV)のポリアルキルアミンからなる群より選択される少なくとも1つを含む、請求項1～請求項3のいずれか一項に記載の使用。

10

20

30

40

50

【請求項 6】

前記混合物が、 n 、 o 、 p 及び z がそれぞれ独立に0、1又は2である式(I I I)のポリアルキルアミン、及び n が0、1又は2である式(I V)のポリアルキルアミンからなる群より選択される少なくとも1つ、並びにこれらの誘導体を含む、請求項1～請求項3のいずれか一項に記載の使用。

【請求項 7】

前記混合物が、前記潤滑組成物の総重量に対して0.1～15重量%含まれる、請求項1～請求項6のいずれか一項に記載の使用。

【請求項 8】

任意のタイプの燃料の燃焼の際に、2ストローク又は4ストローク船舶エンジンにおける部品の金属損失を防止及び/又は低減するための、請求項1～請求項7のいずれか一項に記載の使用。 10

【請求項 9】

任意のタイプの燃料の燃焼の際に、2ストローク又は4ストローク船舶エンジンのピストンリングジャケットゾーンを含む高温部における部品の金属損失を防止及び/又は低減するための、請求項1～請求項8のいずれか一項に記載の使用。

【請求項 10】

燃料油が、前記燃料油の総重量に対して3.5重量%未満の硫黄分を有する、請求項1～請求項9のいずれか一項に記載の使用。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エンジン(特に、船舶エンジン)の部品の金属損失の防止及び/又は低減に関する。より具体的には、本発明は、船舶エンジンの部品と酸性媒体との接触に起因するこれらの部品の金属損失の防止及び/又は低減に関する。

【0002】

本発明は、エンジン(特に、船舶エンジン)の部品の金属損失を防止及び/又は低減するための潤滑剤組成物における、1又は複数の可溶性脂肪族アミンの使用に関する。

【0003】

本発明はまた、エンジン(特に、船舶エンジン)の部品の金属損失を防止及び/又は低減する方法にも関し、ここで、上記部品は、潤滑組成物中の1又は複数の可溶性脂肪族アミンと接触させられる。

30

【背景技術】

【0004】

燃料油を燃焼させると酸性ガス、特に硫黄酸化物(SO_2 、 SO_3)が発生する。これらの酸性ガスは、とりわけ、燃料油の燃焼残渣であり;これらの残渣は、潤滑油と接触することにより、エンジン部品とも接触する。燃焼ガス及び/又は潤滑油に存在する湿分と接触する際、これらの酸性ガスは、亜硫酸(H_2SO_3)又は硫酸(H_2SO_4)に加水分解し、これらの酸が次いでエンジンの部品と接触する。

40

【0005】

船舶エンジン、特に2ストローク船舶エンジンの場合、潤滑油は、2つのカテゴリーに分類される:一方は、シリンダピストンアセンブリの潤滑を確保するシリンダ油であり;他方は、シリンダピストンアセンブリ以外の全ての可動部品の潤滑を確保するシステム油である。より詳細には、酸性ガスを含有する燃焼残渣が潤滑油と接触するのはシリンダピストンアセンブリ内においてである。

【0006】

一般的に、これらの酸の中和は、潤滑剤に含まれる塩基性部位との反応によって行われる。油の中和能力は、その塩基度を特徴付ける塩基度(B a s e N u m b e r:BN)によって測定される。これは、A S T M D-2896スタンダードにしたがって測定さ

50

れ、油 1 mg 当たりのカリ (potash) の当量、又は mg KOH / g (油) で表される。BN は、燃料に含有されており燃焼及び加水分解によって硫酸に変換され得る全ての硫黄を中和するために、使用される燃料の硫黄分に対してシリンド油の塩基度を調整するための典型的な基準である。

【0007】

より詳細には、市場において入手可能な船舶油のBNは5~130mg KOH / g (油) の範囲である。この塩基度は、不溶性金属塩 (特に金属炭酸塩) によって過塩基性化されている洗浄剤によって特に付与される。主にアニオンタイプの洗浄剤は、例えば、不溶性金属塩粒子が懸濁して維持されているミセルを形成する金属サリチル酸塩、石炭酸塩、スルホン酸塩又はカルボン酸塩石鹼である。通常の過塩基性化洗浄剤は、洗浄剤 1 グラム当たりカリが 150~700 mg で慣習的に構成されている BN を本質的に有する。 10

【0008】

BN の一部は、洗浄剤 1 グラム当たりカリが典型的には 150 mg 未満の BN の非過塩基性化又は「中性」洗浄剤によって付与されることもある。

【0009】

それにもかかわらず、本出願人は、燃料油の燃焼の際、潤滑剤組成物中に存在する中性及び / 又は過塩基性化洗浄剤が、化学的に劣化することにより、エンジン (特に、船舶エンジン) を汚染する傾向がある灰 (残渣又は堆積物とも呼ばれる) を形成することを見出した。

【0010】

燃料油の燃焼の際に形成される灰分を低減するために、本出願人は、潤滑組成物の全 BN を付与する洗浄剤の一部を、BN を付与し且つ燃料油の燃焼の際に灰を形成しない又はほとんど形成しない化合物に置き換えた。本出願人は、これにより、潤滑組成物の BN を付与する洗浄剤の一部がアミノ化合物によって置き換えられている潤滑組成物を開発した。 20

【0011】

特許文献 1 は、潤滑剤 1 グラム当たりカリが 40 ミリグラム以上である BN を有し、基油と、炭酸塩の金属塩によって過塩基性化されているアルカリ金属又はアルカリ土類をベースにした洗浄剤と、中性洗浄剤と、潤滑剤 1 グラム当たりカリが 150~600 ミリグラムである BN を有する脂肪族アミン及び / 又は油可溶性脂肪族アミン誘導体と、を含むシリンド用潤滑組成物を開示している。 30

【0012】

特許文献 2 は、潤滑剤 1 グラム当たりカリが 50 ミリグラム以上である BN を有し、基油と、炭酸塩の金属塩によって過塩基性化されているアルカリ金属又はアルカリ土類金属をベースにした洗浄剤と、中性洗浄剤と、4 つのアミン単位を有する脂肪族アミン混合物と、を含むシリンド用潤滑組成物を開示している。

【0013】

特許文献 3 は、基油と、洗浄剤と、水素原子又は 1~50 個の炭素原子を有する炭化水素基を有するモノ - ジ置換モノアミンと、を含むモノアミン含有船舶エンジン潤滑油を開示している。 40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献 1】WO 2009 / 153453 号

【特許文献 2】WO 2014 / 180843 号

【特許文献 3】EP 2486113 号

【発明の概要】

【0015】

調査の継続において、本出願人は、驚くべきことに、通常は、燃料油の燃焼の際に形成される灰分を減少させながら潤滑組成物の BN の一部に置き換えるのに使用されるアミン

化合物類が、燃料油の燃焼の結果として生じる酸と接触すると、エンジン（特に、船舶エンジン）の部品の金属損失を防止する及び／又は低減することも可能にすることを発見した。

【0016】

よって、本出願人企業は、潤滑組成物において可溶性である1又は複数の脂肪族アミンの使用により、エンジン（好ましくは船舶エンジン）の部品の金属損失が防止及び／又は低減されることを見出した。ここで、上記脂肪族アミンは：

式（I）の化合物： $R_1 - [(N R_2) - R_3]_m - N R_4 R_5$ 、

式中、

R_1 は、少なくとも12個の炭素原子を含み、窒素、硫黄及び酸素から選ばれる少なくとも1つのヘテロ原子を含んでいてもよい、直鎖又は分岐状の飽和又は不飽和炭化水素基を表し、

R_2 、 R_4 及び R_5 は独立して、水素原子を表すか、又は窒素、硫黄及び酸素から選ばれる少なくとも1つのヘテロ原子を含んでいてもよい、直鎖若しくは分岐状の飽和若しくは不飽和炭化水素基を表し、

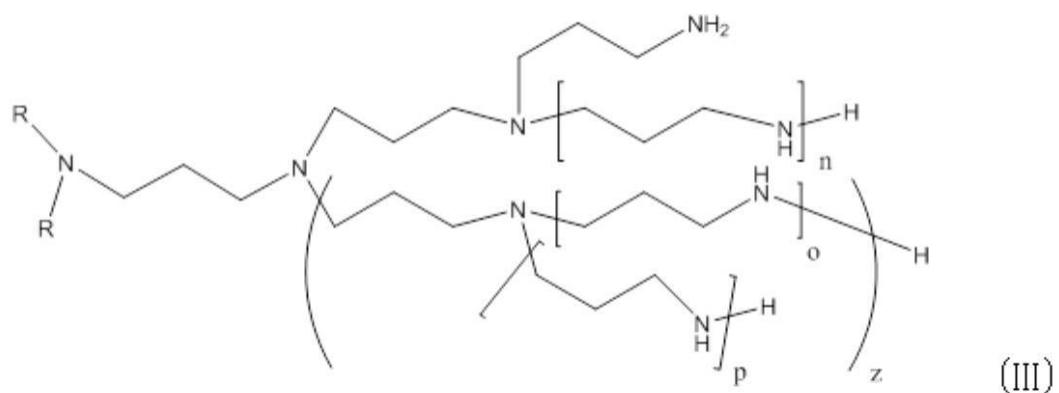
R_3 は、1又は複数の炭素原子を含み、窒素、硫黄及び酸素から選ばれる少なくとも1つのヘテロ原子（好ましくは酸素）を含んでいてもよい、直鎖又は分岐状の飽和又は不飽和炭化水素基を表し、

m は、1以上の整数（好ましくは1～10から選ばれる整数、より好ましくは1～6から選ばれる整数、更により好ましくは1、2及び3から選ばれる整数）である；並びに

式（III）及び／又は式（IV）の1又は複数のポリアルキルアミンを含む脂肪族ポリアルキルアミンの混合物：

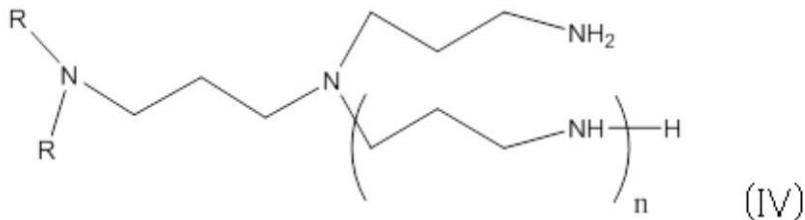
【0017】

【化1】



【0018】

【化2】



【0019】

式中、

Rは、同一でも異なっていてもよく、8～22個の炭素原子を含む直鎖又は分岐状のアルキル基を表し、

n及びzは、互いに独立して、0、1、2又は3を表し、

o及びpは、zが0より大きいとき、互いに独立して、0、1、2又は3を表し、

ここで、上記混合物は、n若しくはzの少なくとも一方が1以上となる分岐状化合物、又はその誘導体を少なくとも3重量%含む；並びに

式(I)、式(II)及び/又は式(IV)の脂肪族アミンの混合物；
から選ばれる。

10

【0020】

潤滑組成物に含まれる式(I)の脂肪族アミン自体は、本出願人による出願WO2009/153453及びWO2014/180843において公知である。本出願人は、今回、これらの脂肪族アミンの新規の使用を見出した。

【0021】

本発明の第1の目的は、エンジン（好ましくは船舶エンジン）の部品の金属損失を防止及び/又は低減するための潤滑組成物における、1又は複数の可溶性脂肪族アミンの使用に関し、上記脂肪族アミンは：

式(I)の化合物：R₁-[(NR₂)-R₃]_m-NR₄R₅、

式中、

20

R₁は、少なくとも12個の炭素原子を含み、窒素、硫黄及び酸素から選ばれる少なくとも1つのヘテロ原子を含んでいてもよい、直鎖又は分岐状の飽和又は不飽和炭化水素基を表し、

R₂、R₄及びR₅は独立して、水素原子を表すか、又は窒素、硫黄及び酸素から選ばれる少なくとも1つのヘテロ原子を含んでいてもよい、直鎖若しくは分岐状の飽和若しくは不飽和炭化水素基を表し、

R₃は、1又は複数の炭素原子を含み、窒素、硫黄及び酸素から選ばれる少なくとも1つのヘテロ原子（好ましくは酸素）を含んでいてもよい、直鎖又は分岐状の飽和又は不飽和炭化水素基を表し、

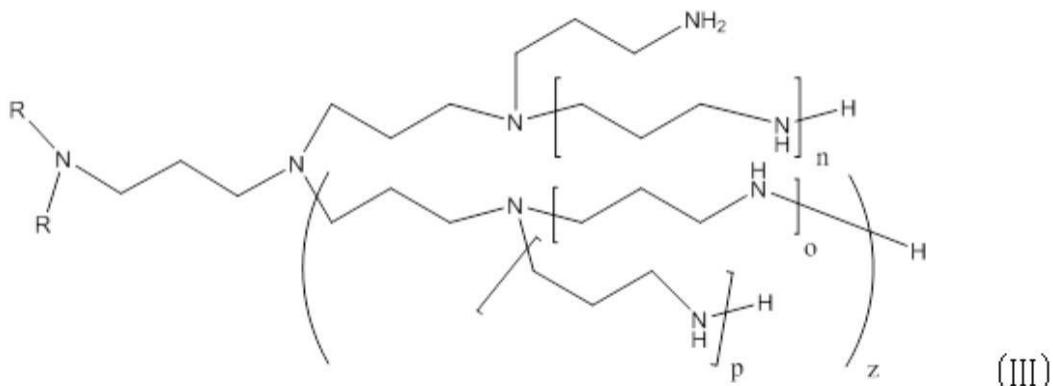
mは、1以上の整数（好ましくは1～10から選ばれる整数、より好ましくは1～6から選ばれる整数、更により好ましくは1、2及び3から選択される整数）である；並びに

30

式(II)及び/又は式(IV)の1又は複数のポリアルキルアミンを含むジアルキル脂肪族ポリアルキルアミンの混合物：

【0022】

【化3】

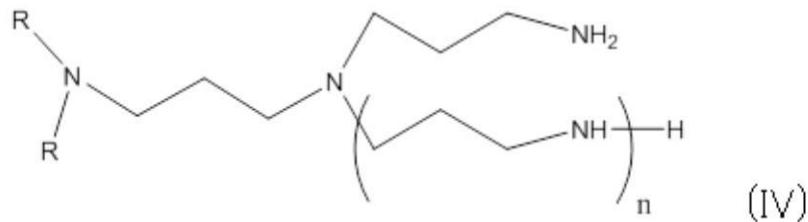


40

【0023】

50

【化4】



10

【0024】

式中、

Rは、同一でも異なっていてもよく、8～22個の炭素原子を含む直鎖又は分岐状のアルキル基を表し、

n及びzは、互いに独立して、0、1、2又は3を表し、

o及びpは、zが0より大きいとき、互いに独立して、0、1、2又は3を表し、

ここで、上記混合物は、n若しくはzの少なくとも一方が1以上となる分岐状化合物、又はその誘導体を少なくとも3重量%含む；又は

式(I)、式(II)及び/又は式(IV)の脂肪族アミンの混合物；
から選ばれる。

20

【0025】

理論に拘束されないが、本出願人により、驚くべきことに、本発明に係る脂肪族アミンは、燃料油の燃焼の際に灰をもたらすことなく又はほとんどもたらすことなく潤滑組成物に本質的なBNをもたらすだけでなく、エンジン（特に船舶エンジン）の部品を、燃料油の燃焼からの酸と接触させたとき、これらの部品の金属損失を防止及び/又は低減することを可能にすることが観察された。より詳細には、本出願人により、予想外にも、大過剰の硫酸の存在下で潤滑組成物に可溶性であるこれらの脂肪族アミンが、上記潤滑組成物及び大過剰の硫酸と直接接触する部分の金属損失を防止及び/又は低減することを可能にすることが発見された。部品の金属損失の制限及び/又は低減は、恐らく、上記脂肪族アミンによる金属部品の表面の全体又は部分の不動態化に起因している。

30

【0026】

本発明の目的において、「エンジンの部品の金属損失」という用語は、これらの部品に対する酸による攻撃により生じる金属損失を意味し、1つの金属部品と他の部品との摩擦によって発生する金属損失を意味するものではない。

【0027】

好ましくは、脂肪族アミンが式(I)の脂肪族アミンである場合：

R₁は、12～22個の炭素原子（好ましくは14～22個の炭素原子）を含み、窒素、硫黄及び酸素から選ばれる少なくとも1つのヘテロ原子を含んでいてもよい、直鎖若しくは分岐状の飽和若しくは不飽和アルキル基を表し、且つ/又は

40

R₂、R₄及びR₅は独立して、水素原子；1～22個の炭素原子（好ましくは14～22個の炭素原子、より好ましくは16～22個の炭素原子）を含む飽和若しくは不飽和の直鎖若しくは分岐状のアルキル基；又は(R₆-O)_q-H基（ここで、R₆は、少なくとも2個の炭素原子（好ましくは2～6個の炭素原子、より好ましくは2～4個の炭素原子）を含む直鎖又は分岐状の飽和アルキル基であり、qは、1以上の整数（好ましくは1～6、より好ましくは1～4の整数）を表す）を表し、且つ/又は

R₃は、2～6個の炭素原子（好ましくは2～4個の炭素原子）を含む直鎖若しくは分岐状の飽和若しくは不飽和アルキル基を表す。

【0028】

より優先的には、脂肪族アミンが式(I)の脂肪族アミンである場合：

50

m は 1、2 又は 3 であり、

R_1 は、12 ~ 20 個の炭素原子（好ましくは 14 ~ 20 個の炭素原子）を含み、窒素、硫黄及び酸素から選ばれる少なくとも 1 つのヘテロ原子を含んでいてもよい、飽和又は不飽和の直鎖又は分岐状のアルキル基を表し、

R_2 は独立して、水素原子を表すか、又は 1 ~ 20 個の炭素原子（好ましくは 16 ~ 20 個の炭素原子、より好ましくは 16 ~ 18 個の炭素原子）を含む直鎖若しくは分岐状の飽和アルキル基を表し、

R_3 は、2 ~ 6 個の炭素原子（好ましくは 2 ~ 4 個の炭素原子）を含む直鎖の飽和アルキル基を表し、

R_4 及び R_5 は、水素原子又はメチル基（好ましくは水素原子）を表す。 10

【0029】

有利には、脂肪族アミンが式（I）の脂肪族アミンである場合：

m は、3 であり、

R_1 は、12 ~ 20 個の炭素原子（好ましくは 14 ~ 20 個の炭素原子、より好ましくは 16 ~ 20 個の炭素原子）を含み、窒素、硫黄及び酸素から選択される少なくとも 1 つのヘテロ原子を含んでいてもよい、飽和又は不飽和の直鎖又は分岐状のアルキル基を表し、

R_2 は独立して、水素原子を表すか、又は 16 ~ 18 個の炭素原子を含む直鎖若しくは分岐状の飽和アルキル基を表し、

R_3 は、エチル基又はプロピル基を表し、 20

R_4 及び R_5 は、水素原子を表す。

【0030】

より優先的には、脂肪族アミンが式（I）の脂肪族アミンでもある場合：

m は、1、2 又は 3 であり、

R_1 は、14 ~ 20 個の炭素原子（好ましくは 16 ~ 20 個の炭素原子）を含む直鎖又は分岐状の飽和又は不飽和アルキル基を表し、

R_2 、 R_4 及び R_5 は独立して、水素原子を表すか、又は $(R_6 - O)_q - H$ 基（ここで、 R_6 は、2 ~ 6 個の炭素原子（より好ましくは 2 ~ 4 個の炭素原子）を含む直鎖飽和アルキル基であり、 q は、1 ~ 6 の整数（より好ましくは 1 ~ 4 の整数）を表す）を表し、 30

R_3 は、2 ~ 6 個の炭素原子（好ましくは 2 ~ 4 個の炭素原子）を含む直鎖の飽和アルキル基を表す。

【0031】

有利には、脂肪族アミンが式（I）の脂肪族アミンでもある場合：

m は、3 であり、

R_1 は、14 ~ 20 個の炭素原子（好ましくは 16 ~ 20 個の炭素原子）を含む直鎖又は分岐状の飽和又は不飽和アルキル基を表し、

R_2 、 R_4 及び R_5 は独立して、水素原子を表すか、又は $(R_6 - O)_q - H$ 基（ここで、 R_6 は、2 ~ 4 個の炭素原子を含む直鎖飽和アルキル基であり、 q は、1 ~ 4 の整数を表す）を表し、 40

R_3 は、エチル基又はプロピル基を表す。

【0032】

本発明の特定の実施形態によれば、式（I）、式（III）及び／又は式（IV）の脂肪族アミンを使用することにより、任意のタイプの燃料油を燃焼させるとき、2ストローク又は4ストローク船舶エンジンにおける部品の金属損失を防止及び／又は低減することが可能になる。

【0033】

好ましくは、式（I）、式（III）及び／又は式（IV）の脂肪族アミンの使用は、任意のタイプの燃料油を燃焼させるとき、2ストローク又は4ストローク船舶エンジンの高温域、特に、ピストンリングジャケット領域において部品の金属損失を防止及び／又は 50

低減することを可能にする。

【0034】

燃料油は、燃料油の合計重量に対して3.5重量%未満の硫黄分を有することが好ましい。

【発明を実施するための形態】

【0035】

発明の詳細な説明

脂肪族アミン

本発明の目的は、エンジン（好ましくは船舶エンジン）の部品の金属損失を防止及び/又は低減するための潤滑組成物における1又は複数の可溶性脂肪族アミンの使用に関し、10

上記脂肪族アミンは：

式(I)の化合物： $R_1 - [(NR_2) - R_3]_m - NR_4 R_5$ 、

式中、

R_1 は、少なくとも12個の炭素原子を含み、窒素、硫黄及び酸素から選ばれる少なくとも1つのヘテロ原子を含んでいてもよい、直鎖又は分岐状の飽和又は不飽和炭化水素基を表し、

R_2 、 R_4 及び R_5 は独立して、水素原子を表すか、又は窒素、硫黄及び酸素から選ばれる少なくとも1つのヘテロ原子を含んでいてもよい、直鎖若しくは分岐状の飽和若しくは不飽和炭化水素基を表し、

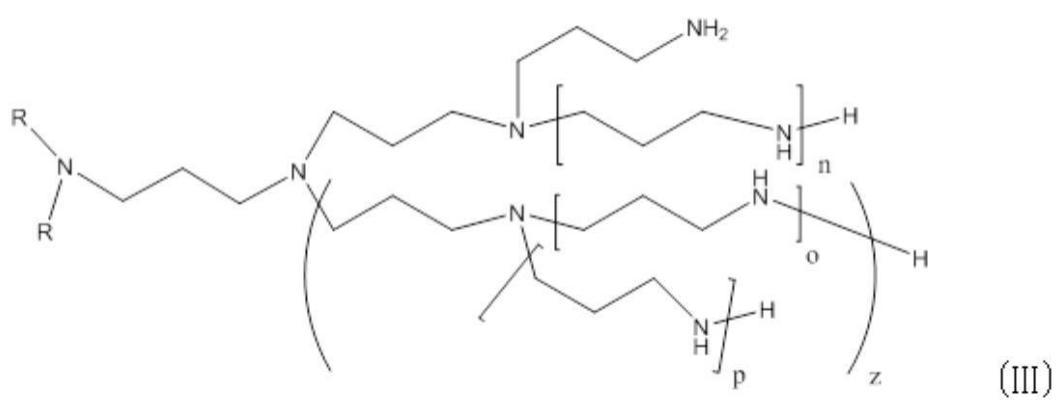
R_3 は、1又は複数の炭素原子を含み、窒素、硫黄及び酸素から選ばれる少なくとも1つのヘテロ原子（好ましくは酸素）を含んでいてもよい、直鎖又は分岐状の飽和又は不飽和炭化水素基を表し、20

m は、1以上の整数（好ましくは1~10から選ばれる整数、より好ましくは1~6から選ばれる整数、更により好ましくは1、2及び3から選ばれる整数）である；並びに

式(II)及び/又は式(IV)の1又は複数のポリアルキルアミンを含むジアルキル脂肪族ポリアルキルアミンの混合物：

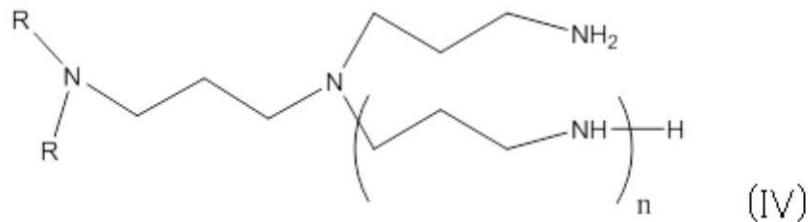
【0036】

【化5】



【0037】

【化6】



10

【0038】

式中、

Rは、同一でも異なっていてもよく、8～22個の炭素原子を含む直鎖又は分岐状のアルキル基を表し、

n及びzは、互いに独立して、0、1、2又は3を表し、

o及びpは、zが0より大きいとき、互いに独立して、0、1、2又は3を表し、

ここで、上記混合物は、n若しくはzの少なくとも一方が1以上となる分岐状化合物、又はその誘導体を少なくとも3重量%含む；又は

式(I)、式(III)及び/又は式(IV)の脂肪族アミンの混合物；
から選ばれる。

20

【0039】

好ましくは、本発明の別の課題は、エンジン（好ましくは船舶エンジン）の部品の金属損失を防止及び/又は低減するための潤滑組成物における1又は複数の可溶性脂肪族アミンの使用に関し、ここで、上記脂肪族アミンは、式(I)： $R_1 - [(NR_2) - R_3]_m - NR_4 R_5$ の脂肪族アミンであり、

式中、

R_1 は、少なくとも12個の炭素原子を含み、窒素、硫黄及び酸素から選ばれる少なくとも1つのヘテロ原子を含んでいてもよい、直鎖又は分岐状の飽和又は不飽和炭化水素基を表し、

30

R_2 、 R_4 及び R_5 は独立して、水素原子を表すか、又は窒素、硫黄及び酸素から選ばれる少なくとも1つのヘテロ原子を含んでいてもよい直鎖若しくは分岐状の飽和若しくは不飽和炭化水素基を表し、

R_3 は、1又は複数の炭素原子を含み、窒素、硫黄及び酸素から選ばれる少なくとも1つのヘテロ原子（好ましくは酸素）を含んでいてもよい、直鎖又は分岐状の飽和又は不飽和炭化水素基を表し、

mは、1以上の整数（好ましくは1～10、より好ましくは1～6、更により好ましくは1、2及び3から選択される整数）である。

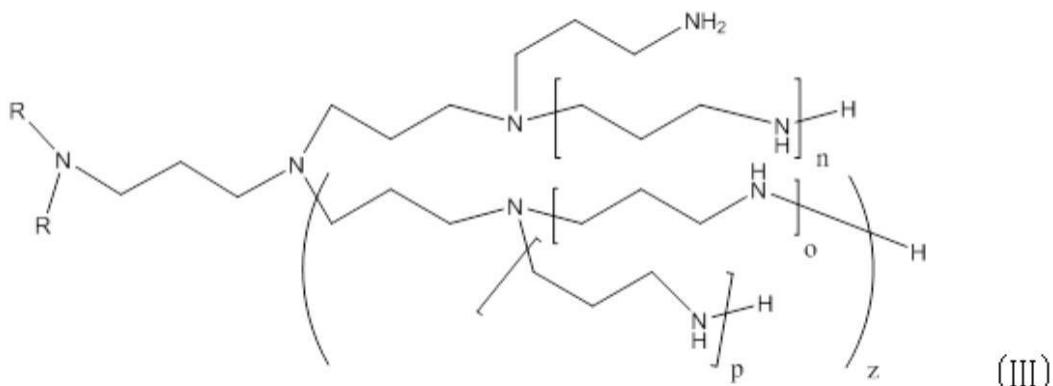
【0040】

好ましくは、本発明の別の課題は、エンジン（好ましくは船舶エンジン）の部品の金属損失を防止及び/又は低減するための潤滑組成物における1又は複数の可溶性脂肪族アミンの使用に関し、ここで、上記脂肪族アミンは、式(III)及び/又は式(IV)の1又は複数のポリアルキルアミンを含む脂肪族ポリアルキルアミンの混合物であり：

40

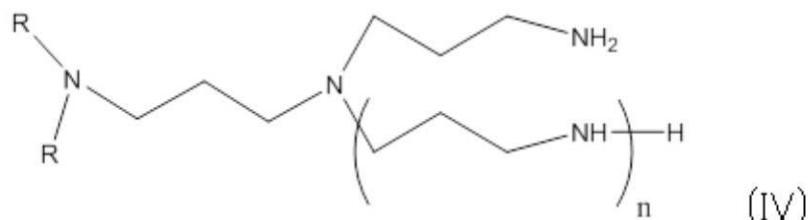
【0041】

【化7】



【0042】

【化8】



【0043】

式中、

Rは、同一でも異なっていてもよく、8～22個の炭素原子を含む直鎖又は分岐状のアルキル基を表し、

n及びzは、互いに独立して、0、1、2又は3を表し、

o及びpは、zが0より大きいとき、互いに独立して、0、1、2又は3を表し、

ここで、上記混合物は、n若しくはzの少なくとも一方が1以上となる分岐状化合物、又はその誘導体を少なくとも3重量%含む。

【0044】

本発明に係る「脂肪族アミン」という用語は、飽和又は不飽和の、直鎖又は分岐状の1又は複数の炭化水素基を含み、且つ、窒素、硫黄及び酸素から選ばれる少なくとも1つのヘテロ原子（好ましくは酸素）を含んでいてもよい、式(I)、式(III)又は式(IV)のアミンを意味すると理解される。

【0045】

本発明に係る「いくつかの脂肪族アミン」とは、少なくとも1つの脂肪族アミンが式(I)、式(III)及び/又は式(IV)のものである脂肪族アミンの混合物を意図している。

【0046】

好ましくは、脂肪族アミンが式(I)の脂肪族アミンである場合：

R₁は、12～22個の炭素原子（好ましくは14～22個の炭素原子）を含み、窒素、硫黄及び酸素から選ばれる少なくとも1つのヘテロ原子を含んでいてもよい、直鎖若しくは分岐状の飽和若しくは不飽和アルキル基を表し、且つ/又は

R₂、R₄及びR₅は独立して、水素原子；1～22個の炭素原子（好ましくは14～

22個の炭素原子、より好ましくは16～22個の炭素原子)を含む飽和若しくは不飽和の直鎖若しくは分岐状のアルキル基;又は($R_6 - O$)_q-H基(ここで、 R_6 は、少なくとも2個の炭素原子(好ましくは2～6個の炭素原子、より好ましくは2～4個の炭素原子)を含む飽和の直鎖又は分岐状のアルキル基であり、 q は、1以上の整数(好ましくは1～6、より好ましくは1～4の整数)を表す)を表し、且つ/又は

R_3 は、2～6個の炭素原子(好ましくは2～4個の炭素原子)を含む直鎖若しくは分岐状の飽和若しくは不飽和アルキル基を表す。

【0047】

有利には、脂肪族アミンが式(I)の脂肪族アミンである場合:

m は、1、2又は3であり、

R_1 は、14～20個の炭素原子(好ましくは16～20個の炭素原子)を含み、窒素、硫黄及び酸素から選ばれる少なくとも1つのヘテロ原子を含んでいてもよい、直鎖又は分岐状の飽和又は不飽和アルキル基を表し、

R_2 は独立して、水素原子を表すか、又は1～20個の炭素原子(より好ましくは16～20個の炭素原子、更により好ましくは16～18個の炭素原子)を含む直鎖若しくは分岐状の飽和アルキル基を表し、

R_3 は、2～6個の炭素原子(好ましくは2～4個の炭素原子)を含む直鎖の飽和アルキル基を表し、

R_4 及び R_5 は、水素原子又はメチル基(好ましくは水素原子)を表す。

【0048】

特に、脂肪族アミンが式(I)の脂肪族アミンである場合:

m は、3であり、

R_1 は、14～20個の炭素原子(好ましくは16～20個の炭素原子)を含み、窒素、硫黄及び酸素から選ばれる少なくとも1つのヘテロ原子を含んでいてもよい、直鎖又は分岐状の飽和又は不飽和アルキル基を表し、

R_2 は独立して、水素原子を表すか、又は16～18個の炭素原子を含む直鎖若しくは分岐状の飽和アルキル基を表し、

R_3 は、エチル基又はプロピル基を表し、

R_4 及び R_5 は、水素原子を表す。

【0049】

有利には、脂肪族アミンが式(I)の脂肪族アミンである場合:

m は、1、2又は3であり、

R_1 は、14～20個の炭素原子(好ましくは16～20個の炭素原子)を含む直鎖又は分岐状の飽和又は不飽和アルキル基を表し、

R_2 、 R_4 及び R_5 は独立して、水素原子を表すか、又は($R_6 - O$)_q-H基(ここで、 R_6 は、2～6個の炭素原子(より好ましくは2～4個の炭素原子)を含む直鎖飽和アルキル基であり、 q は、1～6の整数(より好ましくは1～4の整数)を表す)を表し、

R_3 は、2～6個の炭素原子(好ましくは2～4個の炭素原子)を含む直鎖の飽和アルキル基を表す。

【0050】

特に、脂肪族アミンが式(I)の脂肪族アミンである場合:

m は、3であり、

R_1 は、14～20個の炭素原子(好ましくは16～20個の炭素原子)を含む直鎖又は分岐状の飽和又は不飽和アルキル基を表し、

R_2 、 R_4 及び R_5 は独立して、水素原子を表すか、又は($R_6 - O$)_q-H基(ここで、 R_6 は、2～4個の炭素原子を含む直鎖飽和アルキル基であり、 q は、1～4の整数を表す)を表し、

R_3 は、エチル基又はプロピル基を表す。

【0051】

10

20

30

40

50

概して、本発明に係る式(I)の脂肪族アミンは、主にカルボン酸から得られる。これらの酸は、アンモニアの存在下で脱水されてニトリルを生じ、次いで触媒的水素化を経て、特に脂肪族アミンをもたらす。

【0052】

本発明の意図の範囲内で、式(I)の脂肪族アミンは、少なくとも1種のカルボン酸、好ましくは少なくとも1種の脂肪酸から得られる。

【0053】

本発明の意図の範囲内で、式(I)の脂肪族アミンのアルキル基は、カルボン酸の炭素鎖の炭素原子数に相当する、好ましくは脂肪酸の炭素鎖の炭素原子数に相当する炭素原子数を有する。

10

【0054】

本発明の意図の範囲内で、同一の式(I)の脂肪族アミンは、いくつかの同一又は異なるカルボン酸から得られる、好ましくはいくつかの同一又は異なる脂肪酸から得られるいくつかのアルキル基によって置換されていてよい。

【0055】

本発明の特定の実施形態によれば、上記アルキル基は、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミスチリン酸、ペントデシル酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、ノナデシル酸、アラキジン酸、ヘンイコシル酸(henicosanoic)、ベヘン酸、トリコシル酸(tricosanoic)、リグノセリン酸、ペントacosanoic)、セロチン酸、ヘプタコシル酸(heptacosanoic)、モンタン酸、ノナコシル酸(nonacosanoic)、メリシン酸、ヘントリアコンチル酸、ラクセロン酸、及びこれらの誘導体又は不飽和脂肪酸(例えば、パルミトレン酸、オレイン酸、エルカ酸、ネルボン酸、リノール酸、a-リノレン酸、c-リノレン酸、ジ-ホモ-c-リノレン酸、アラキドン酸、エイコサペンタエン酸、ドコサヘキサン酸、及びこれらの誘導体)から選ばれる脂肪酸から得られる。

20

【0056】

上記脂肪酸は、植物油及び動物油(例えば、ヤシ油、パーム油、オリーブ油、落花生油、菜種油、ヒマワリ油、大豆油、綿、亜麻、牛脂)に存在するトリグリセリドの加水分解に由来することが好ましい。天然油は、例えば菜種油又はオレイン酸ヒマワリ油のように、ある特定の脂肪酸の含量を富化するように遺伝子組み換えが行われている場合がある。

30

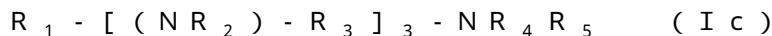
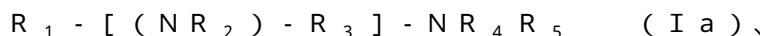
【0057】

概して、本発明に係る式(I)の脂肪族アミンは、天然資源(植物又は動物)から得られることが好ましい。天然油から脂肪族アミンを生成するための処理は、第1級、第2級及び第3級ポリアミンの混合物をもたらす場合がある。

【0058】

本発明の特定の実施形態によれば、エンジンの部品の金属損失を防止及び/又は低減するため式(I)のいくつかの脂肪族アミンを使用する場合、上記脂肪族アミンは、以下の式(Ia)、式(Ib)及び式(Ic)に相当する化合物の全て又は一部である脂肪族アミンを特に様々な割合で含む混合物を形成する:

40



式中、

R_1 は、少なくとも12個の炭素原子を含み、窒素、硫黄及び酸素から選ばれる少なくとも1つのヘテロ原子を含んでいてよい、直鎖又は分岐状の飽和又は不飽和炭化水素基を表し、

R_2 、 R_4 及び R_5 は独立して、水素原子を表すか、又は窒素、硫黄及び酸素から選ばれる少なくとも1つのヘテロ原子を含んでいてよい、直鎖若しくは分岐状の飽和若しくは不飽和炭化水素基を表し、

50

R_3 は、1又は複数の炭素原子を含み、窒素、硫黄及び酸素から選ばれる少なくとも1つのヘテロ原子（好ましくは酸素）を含んでいてもよい、直鎖又は分岐状の飽和又は不飽和炭化水素基を表す。

【0059】

式(Ia)、式(Ib)及び式(Ic)の脂肪族アミンの R_1 基、 R_2 基、 R_3 基、 R_4 基、 R_5 基及び R_6 基の定義の好ましい及び有利な範囲は、本発明に係る式(I)の脂肪族アミンについて上記に定義されている通りである。

【0060】

別の特定の実施形態によれば、式(I)の脂肪族アミンの混合物は、純粹な形態である。すなわち、主として、式(Ia)、式(Ib)又は式(Ic)の單一タイプのアミン（例えば、主に式(Ia)のジアミン、式(Ib)のトリアミン、又は式(Ic)のテトラミン）を含む。特に、脂肪族アミンの混合物は、式(Ic)のテトラミンを主に含む。

【0061】

本発明の特定の実施形態によれば、式(I)の脂肪族アミンの混合物は、主に：

式(Ia)のジアミン、又は

式(Ib)のトリアミン、又は

式(Ic)のテトラミン、

を含み、ここで、 R_1 基、 R_2 基、 R_3 基、 R_4 基、 R_5 基及び R_6 基は、上記で定義されている通りである。

【0062】

本発明の別の実施形態では、式(I)の脂肪族アミンの混合物は、式(Ia)のジアミンを主に含み、ここで：

R_1 は、12～20個の炭素原子（好ましくは14～20個の炭素原子、より好ましくは16～20個の炭素原子）を含む飽和又は不飽和の直鎖又は分岐状のアルキル基を表し、

R_2 は、1～5個の炭素原子（好ましくは1～3個の炭素原子、より好ましくはメチル基）を含む直鎖又は分岐状の飽和アルキル基を表し、

R_3 は、エチル基又はプロピル基を表し、
 R_4 及び R_5 は独立して、1～5個の炭素原子（好ましくは1～3個の炭素原子、より好ましくはメチル基）を含む直鎖又は分岐状の飽和アルキル基を表す。

【0063】

好ましくは、式(I)の脂肪族アミンの混合物は、式(IIa)： $R_1 - [(NR_2) - R_3] - NH_2$ のジアミン、式(IIb)： $R_1 - [(NR_2) - R_3]_2 - NH_2$ のトリアミン、又は式(IIc)： $R_1 - [(NR_2) - R_3]_3 - NH_2$ のテトラミンを主として含み、式中：

R_1 又は R_2 は、獣脂、若しくは大豆油、若しくはヤシ油に由来するか、又はヒマワリ油（オレイン酸）に由来する脂肪酸から得られる飽和又は不飽和の少なくとも1種のアルキル基を表し、

R_3 は、少なくとも2個の炭素原子を含む直鎖又は分岐状の飽和又は不飽和炭化水素基を表す。

【0064】

本発明の目的で、 R_1 又は R_2 が飽和アルキル基を表す場合、この飽和アルキルは、飽和脂肪酸から、又は水素化不飽和脂肪酸から、特にこれらの二重結合の全体から得られる。

【0065】

式(IIc)： $R_1 - [(NR_2) - R_3]_3 - NH_2$ のテトラミンを主に含む式(I)の脂肪族アミンの混合物は、以下の形態であることが有利である：

R_1 が、14～16個の炭素原子を含む飽和又は不飽和の直鎖又は分岐状のアルキル基を表し、 R_2 が、水素原子を表し、 R_3 が、2～6個の炭素原子を含む直鎖飽和アルキル基を表す、式(IIc)の少なくとも1種の脂肪族アミン；

10

20

30

40

50

R_1 が、少なくとも 18 個の炭素原子を含む飽和又は不飽和の直鎖又は分岐状のアルキル基を表し、 R_2 が、水素原子を表し、 R_3 が、2 ~ 6 個の炭素原子を含む直鎖飽和アルキル基を表す、式 (IIc) の少なくとも 1 種の脂肪族アミン；及び

R_1 が、少なくとも 20 個の炭素原子を含む飽和又は不飽和の直鎖又は分岐状のアルキル基を表し、 R_2 が、水素原子を表し、 R_3 が、2 ~ 6 個の炭素原子を含む直鎖飽和アルキル基を表す、式 (IIc) の少なくとも 1 種の脂肪族アミン。

【0066】

特に、式 (IIc) : $R_1 - [(NR_2) - R_3]_3 - NH_2$ のテトラミンを主に含む式 (I) の脂肪族アミンの混合物は、以下の形態であり：

R_1 が、14 ~ 16 個の炭素原子を含む飽和又は不飽和の直鎖又は分岐状のアルキル基を表し、 R_2 が、水素原子を表し、 R_3 が、2 ~ 6 個の炭素原子を含む直鎖飽和アルキル基を表す、式 (IIc) の少なくとも 1 種の脂肪族アミン；

R_1 が、少なくとも 18 個の炭素原子を含む飽和又は不飽和の直鎖又は分岐状のアルキル基を表し、 R_2 が、水素原子を表し、 R_3 が、2 ~ 6 個の炭素原子を含む直鎖飽和アルキル基を表す、式 (IIc) の少なくとも 1 種の脂肪族アミン；及び

R_1 が、少なくとも 20 個の炭素原子を含む飽和又は不飽和の直鎖又は分岐状のアルキル基を表し、 R_2 が、水素原子を表し、 R_3 が、2 ~ 6 個の炭素原子を含む直鎖飽和アルキル基を表す、式 (IIc) の少なくとも 1 種の脂肪族アミン；

式 (IIc) の上記脂肪族アミンの重量分の総計が、脂肪族アミンの上記混合物の重量 20 に対して 90 % 超である。

【0067】

式 (IIc) : $R_1 - [(NR_2) - R_3]_3 - NH_2$ のテトラミンを主に含む式 (I) の脂肪族アミンの混合物は、以下の形態であることも有利である：

R_1 が、16 ~ 20 個の炭素原子（好ましくは 18 ~ 20 個の炭素原子）を含む直鎖又は分岐状の不飽和アルキル基を表し、 R_2 が、水素原子を表し、 R_3 は、2 ~ 6 個の炭素原子を含む直鎖飽和アルキル基を表す、式 (IIc) の少なくとも 1 種の脂肪族アミン；及び

R_1 が、16 ~ 20 個の炭素原子（好ましくは 18 ~ 20 個の炭素原子）を含む直鎖又は分岐状の飽和アルキル基を表し、 R_2 が、水素原子を表し、 R_3 が、2 ~ 6 個の炭素原子を含む直鎖飽和アルキル基を表す、式 (IIc) の少なくとも 1 種の脂肪族アミン。 30

【0068】

特に、式 (IIc) : $R_1 - [(NR_2) - R_3]_3 - NH_2$ のテトラミンを主に含む式 (I) の脂肪族アミンの混合物は、以下の形態であり：

R_1 が、16 ~ 20 個の炭素原子（好ましくは 18 ~ 20 個の炭素原子）を含む直鎖又は分岐状の不飽和アルキル基を表し、 R_2 が、水素原子を表し、 R_3 が、2 ~ 6 個の炭素原子を含む直鎖飽和アルキル基を表す、式 (IIc) の少なくとも 1 種の脂肪族アミン；及び

R_1 が、16 ~ 20 個の炭素原子（好ましくは 18 ~ 20 個の炭素原子）を含む直鎖又は分岐状の飽和アルキル基を表し、 R_2 が、水素原子を表し、 R_3 が、2 ~ 6 個の炭素原子を含む直鎖飽和アルキル基を表す、式 (IIc) の少なくとも 1 種の脂肪族アミン；

式 (IIc) の上記脂肪族アミンの重量分の総計は、脂肪族アミンの上記混合物の重量 40 に対して 90 % 超である。

【0069】

式 (I) の脂肪族アミン混合物は、式 (IIc) に相当する脂肪族アミン以外の脂肪族アミンを含まないことが好ましい。

【0070】

本発明の 1 つの特定の実施形態によれば、式 (I) の脂肪族アミンが単独で、エンジンの部品の金属損失を防止及び / 又は低減するために使用される場合、上記脂肪族アミンは、以下の式：

- 式 (IIa) のジアミン、又は

10

20

30

40

50

・式(IIb)のトリアミン、又は
 ・式(IIc)のテトラミン、
 の1つに相当し、

式中、

R_1 は、少なくとも14個の炭素原子を含む直鎖又は分岐状の飽和炭化水素基を表し、
 R_2 は独立して、水素原子を表すか、又は少なくとも14個の炭素原子を含む直鎖若しくは分岐状の飽和炭化水素基を表し、

R_3 は、少なくとも2個の炭素原子を含む直鎖飽和炭化水素基を表す。

【0071】

この実施形態において、式(I)の脂肪族アミンは、式(IIc)のテトラミンである
 10 ことが好ましく、式中、

R_1 は、14~18個の炭素原子を含む直鎖又は分岐状の飽和アルキル基を表し、
 R_2 は独立して、水素原子を表すか、又は14~18個の炭素原子を含む直鎖若しくは分岐状の飽和炭化水素基を表し、

R_3 は、2~6個の炭素原子を含む直鎖の飽和炭化水素基を表す。

【0072】

この実施形態において、式(I)の脂肪族アミンは、式(IIc)のテトラミンである
 ことが有利であり、式中、

R_1 は、16~18個の炭素原子を含む直鎖又は分岐状の飽和アルキル基を表し、
 R_2 は独立して、水素原子を表すか、又は16~18個の炭素原子を含む直鎖又は分岐
 20 状の飽和炭化水素基を表し、

R_3 は、エチル基又はプロピル基を表す。

【0073】

脂肪族アミンが、式(III)及び/又は式(IV)のポリアルキルアミンの混合物である場合、ポリアルキルアミン混合物は、純粋な直線構造を有する化合物を少なくとも5重量%含むことが好ましい。この理由は、これらの化合物は、許容可能な粘度プロファイルを有することが示されているからである。

【0074】

一実施形態によれば、脂肪族アミンが、式(III)及び/又は式(IV)のポリアルキルアミンの混合物である場合、ポリアルキルアミン混合物は、分岐状化合物(ここで、
 30 n 又は z の少なくとも一方が1以上である)を、少なくとも4重量%(%m/m)、好ましくは少なくとも5%m/m、好ましくは少なくとも6%m/m、好ましくは7%m/m超、好ましくは7.5%m/m超、好ましくは10%m/m超、より好ましくは20%m/m含む。

【0075】

式(III)の生成物について、分岐状の生成物については、 n が1以上でなければならぬことを意味している。

【0076】

脂肪族アミンが、式(III)及び/又は式(IV)のポリアルキルアミンの混合物であり、 n 、 o 、 p 又は z が0以上である場合、鎖の端部に存在する水素原子は、対応する
 40 第2級の窒素原子に共有結合されていることが好ましい。

【0077】

好ましくは、脂肪族アミンが、式(III)及び/又は式(IV)のポリアルキルアミンの混合物である場合、この混合物は、式(III)及び/又は式(IV)の化合物を含み、ここで、 n 、 o 、 p 及び z は0とは異なる場合、 n 、 o 、 p 及び z は1又は2であり、 n 、 o 、 p 及び z が0とは異なる場合、 n 、 o 、 p 及び z は1であることが好ましい。

【0078】

好ましい実施形態によれば、脂肪族アミンが、式(III)及び/又は式(IV)のポリアルキルアミンの混合物である場合、この混合物は、式(III)及び/又は式(IV)の化合物を本質的に含み、 n 、 o 、 p 及び z は独立して0、1又は2であり、 n 、 o 、
 50

p 及び z は独立して 0 又は 1 であることが好ましい。

【0079】

好ましい実施形態によれば、脂肪族アミンが、式(III)及び/又は式(IV)のポリアルキルアミンの混合物である場合、この混合物は、式(III)及び/又は式(IV)の化合物並びにこれらの誘導体を本質的に含み、 n 、 o 、 p 及び z は独立して 0、1 又は 2 であり、 n 、 o 、 p 及び z は独立して 0 又は 1 であることが好ましい。

【0080】

式(III)及び/又は式(IV)の化合物の誘導体については、以下に記載する。

【0081】

好ましい実施形態によれば、各 R 基は、互いに独立して、14~22 個の炭素原子(好ましくは 14~20 個の炭素原子、より好ましくは 16~20 個の炭素原子)を含む直鎖又は分岐状のアルキル基である。

10

【0082】

概して、本発明に係る式(III)及び式(IV)の脂肪族アミンは、カルボン酸から主に得られる。これらの酸は、アンモニアの存在下で脱水されてニトリルを生じ、次いで接触水素化を経て、特に脂肪族アミンを生じる。

【0083】

本発明の意図の範囲内で、式(III)及び式(IV)の脂肪族アミンは、少なくとも 1 つのカルボン酸(好ましくは少なくとも 1 つの脂肪酸)から得られる。

【0084】

20

本発明の意図の範囲内で、式(III)及び式(IV)の脂肪族アミンのアルキル基は、カルボン酸の炭素鎖の炭素原子数に相当する(好ましくは脂肪酸の炭素鎖の炭素原子数に相当する)炭素原子数を有する。

【0085】

本発明の意図の範囲内で、同一の式(I)の脂肪族アミンは、いくつかの同一又は異なるカルボン酸から得られる(好ましくはいくつかの同一又は異なる脂肪酸から得られる)いくつかのアルキル基によって置換されていてよい。

【0086】

本発明の意図の範囲内で、同一の式(I)の脂肪族アミンは、いくつかの同一又は異なるカルボン酸から得られる(好ましくはいくつかの同一又は異なる脂肪酸から得られる)いくつかのアルキル基によって置換されていてよい。

30

【0087】

2 つの R 基は異なっていてもよいが、好ましい実施形態によれば、これらは同一であり、このような化合物はより経済的に生産される。これらが同一であるか否かに問わらず、一方又は両方の R 基が、独立して、天然油及び脂肪などの化学又は天然原料に由来する。特に、天然原料を使用する場合、各基 R は、炭素鎖の長さにおいて特定の分布を有していてよいことが意図される。好適には、R は、牛脂、ヤシ油及びパーム油などの動物又は植物起源の油又は脂肪に由来する。本発明に係るジアルキル脂肪族ポリアルキルアミンの調製は、水素化工程を含んでいるため、本発明の生成物を調製するためのプロセスの際に、水素化されている R 基を使用することが有利である場合がある。R 基は、水素化牛脂基であることが有利である。原料の R 基は不飽和であり、脂肪ポリアルキルアミンを調製するためのプロセスの際に(部分的に)水素化されることが好ましい。

40

【0088】

本発明の特定の実施形態によれば、脂肪族アミンが、式(III)及び/又は式(IV)のポリアルキルアミンの混合物である場合、上記アルキル R 基は、カブリル酸、ペラルゴン酸、カブリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミスチリン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、ノナデシル酸、アラキジン酸、ヘンイコシル酸、ベヘン酸、トリコシル酸、リグノセリン酸、ペンタコシル酸、セロチン酸、ヘプタコシル酸、モンタン酸、ノナコシル酸、メリシン酸、ヘントリアコンチル酸、ラクセロン酸、及びこれらの誘導体、又は不飽和脂肪酸(例えば、パルミトイン酸、オ

50

レイン酸、エルカ酸、ネルボン酸、リノール酸、 α -リノレン酸、 β -リノレン酸、ジ-ホモ- α -リノレン酸、アラキドン酸、エイコサペンタエン酸、ドコサヘキサン酸、及びこれらの誘導体)から選ばれる脂肪酸から得られる。

【0089】

脂肪酸は、植物及び動物油(例えば、ヤシ油、パーム油、オリーブ油、落花生油、菜種油、ヒマワリ油、大豆油、綿、亜麻、牛脂)に存在するトリグリセリドの加水分解から誘導されることが好ましい。天然油は、例えば菜種油又はオレイン酸ヒマワリ油のように、ある特定の脂肪酸の含量を富化するように遺伝子組み換えが行われている場合がある。

【0090】

本発明に係る式(III)及び/又は式(IV)のジアルキル脂肪族ポリアルキルアミン誘導体組成物は、本発明の脂肪族ポリアルキルアミンの1又は複数のNH断片が、メチル化されているか、アルコキシリ化されているか、又はその両方である化合物を含む。かかる化合物は、特に潤滑油において、有利な溶解性を有することが見出された。アルコキシリ化誘導体は、ブトキシ化、プロポキシ化及び/又はエトキシ化されていることが有利である。2種以上のアルキル化剤を使用する場合、これらはいずれの順序(例えばEO-PO-EO)で使用されてもよく、異なるアルコキシ単位は、本来は多面体であってよく、且つ/又はランダムに存在していてよい。第1級NH₂基は、従来の方法で1又は複数のアルキレンオキサイドによってアルコキシリ化されて、-NH-AO-H基(ここで、AOは、1又は複数のアルキレンオキシ単位を表す)を形成することが有利である。得られた-NH-AO-H基を更にアルコキシリ化して、-N(AO-H)₂単位を形成してよい。特に、多量のアルキレンオキサイド(すなわち、ポリアルキルアミン1モル当たり8モル超のアルキレンオキサイド)を使用する場合、第2級アミンのうち1つ以上が、存在する場合、一般低にはアルコキシリ化される。

【0091】

一実施形態によれば、式(III)及び/又は式(IV)のジアルキルポリアミンの第1級及び第2級アミン官能基の全てがアルコキシリ化されている。別の実施形態によれば、ジアルキル脂肪族ポリアルキルアミンは、当業者に公知の方法による1又は複数のNH官能基のメチル化によって(例えば、ギ酸及びホルムアルデヒドの反応によって)誘導される。一実施形態によれば、アルコキシリ化脂肪族ジアルキルポリアルキルアミンの1又は複数のOH官能基は、慣習的にメチル化される。

【0092】

しかし、式(IV)のポリアルキルアミン混合物を調製することがより経済的である場合があるため、この式(IV)のポリアルキルアミン混合物が好ましい。適切な場合、式(III)及び/又は式(IV)のポリアルキルアミン混合物が使用される。

【0093】

本発明の分岐状のポリアルキルアミンは、当業者に公知の合成経路のいずれかによって生成されてもよい。従来の製造方法は、ジアミンからであってよく、2つ以上のサイクル(経済的理由からは2つのサイクルが好ましい)を含み、ここで、各サイクルは、シアノエチル化工程及び水素化工程を含む。このプロセスは、以下において、二工程プロセスと称される。別のプロセスでは、1当量のジアルキルジアミンを、2当量以上のアクリロニトリルと一工程で反応させ、続いて水素化することが可能である。この場合、シアノエチル化及び水素化工程を含む追加のサイクルを所望により考慮してもよい。このような一工程プロセスは、必要とする中間工程がより少ないため、有利であり得る。上記二工程プロセスにおいて分岐を増加させるためには、HCl又は酢酸等の酸触媒が使用される。一方で、シアノエチル化の際の反応温度を増加させることでも、このプロセスにおいて分岐を増加させることが可能である。マルチサイクルプロセスを実施する場合、後のシアノエチル化工程の温度を、先のシアノエチル化工程の温度よりも高くすると、所望の分岐を有する化合物を得ることが可能になる。一実施形態によれば、最初のポリアミン1モル当たり1モルを超えるアクリロニトリルを使用すると、予期される生成物の分岐を所望のレベルまで増加させることも可能である。均一な反応混合物を維持するために、溶媒を使用する

10

20

30

40

50

ことが好適である。好ましい溶媒としては、C₁～₄アルコール及びC₂～₄ジオールが挙げられる。エタノールを使用することが好ましい。この理由は、特定の取扱容易性を可能にするからである。驚くべきことに、C₁～₄アルコール及びC₂～₄ジオールは単なる溶媒であるだけでなく、上記シアノエチル化工程の際に共触媒活性を有することが示された。用いられる溶媒の量は、広い範囲にわたって多様であってよい。経済的理由からは、用いられる量は最低限であることが好ましい。特にシアノエチル化工程における溶媒の量は、液体反応混合物を基準にして50重量%未満、40重量%未満、30重量%未満又は25重量%未満であることが好ましい。特にシアノエチル化工程における溶媒の量は、液体反応混合物に対して0.1重量%超、0.5重量%超、1.5重量%超又は10重量%超であることが好ましい。

10

【0094】

一実施形態によれば、本発明に係る式(I II)及び/又は式(IV)のジアルキル脂肪族ポリアルキルアミンの混合物は、ASTM D-2896 standardに従って測定されたBNが、150～350mg KOH/アミン(g)であり、好ましくは170～340mg KOH/アミン(g)であり、更により好ましくは180～320mg KOH/アミン(g)であることを特徴とする。

【0095】

一実施形態によれば、本発明に係るシリンド潤滑剤において、潤滑組成物の総重量に対するジアルキルポリアルキルアミン混合物の重量百分率は、これらの化合物によって付与されるBNが、5～60mg KOH/潤滑剤(g)(好ましくは10～30mg KOH/潤滑剤(g))の寄与を示すように選ばれ、ここで、上記シリンド潤滑剤の合計BNは、ASTM D-2896に従って測定される。

20

【0096】

潤滑組成物

エンジン(好ましくは船舶エンジン)の部品の金属損失を防止及び/又は低減することを可能にする、本発明に係る式(I)の脂肪族アミン、又は式(I II)及び/若しくは式(IV)の脂肪族アミンの混合物、又は式(I)、式(I II)及び/若しくは式(IV)の脂肪族アミンの混合物は、潤滑組成物中に存在する。上記潤滑組成物は：

少なくとも1種の基油(好ましくは船舶エンジン用の潤滑基油)と、

炭酸塩の金属塩によって過塩基性化されているアルカリ金属又はアルカリ土類金属ベースの少なくとも1種の洗浄剤と、
を含む。

30

【0097】

潤滑組成物は、ASTM D-2896に従って決定されるBNが、潤滑剤1グラム当たり水酸化カリウム15mg以上、より好ましくは40mg以上であることが好ましい。

【0098】

潤滑組成物は、ASTM D-2896に従って決定されるBNが、潤滑剤1グラム当たりカリが40～120mg、好ましくは潤滑剤1グラム当たりカリが50～100mgで構成されていることが有利である。

【0099】

また、潤滑組成物は、ASTM D-2896 standardに従って決定されるBNが、潤滑剤1グラム当たりカリが15～40mg、好ましくは潤滑剤1グラム当たりカリが20～40mgであることが有利である。

40

【0100】

本発明の一実施形態によれば、シリンド潤滑剤の総重量に対する脂肪族アミンの質量百分率は、この脂肪族アミンによって付与されるBNが、シリンド潤滑剤の合計BNに対して潤滑剤1グラム当たり水酸化カリウムが少なくとも2mg、好ましくはシリンド潤滑剤の合計BNに対して潤滑剤1グラム当たりカリが少なくとも5mgの寄与を示すように選ばれる。

【0101】

50

本発明に係る潤滑剤シリンダにおいて脂肪族アミンによって付与されるBNの割合(完成した潤滑剤1グラム当たりのカリのミリグラム、又はBNの「ポイント」)は、ASTM D 2896スタンダードに従って測定されたその固有BNと、完成した潤滑剤におけるその質量百分率とから算出される：

$$BN\text{アミン潤滑剤} = x \cdot BN\text{アミン} / 100$$

BNアミン潤滑剤 = 完成した潤滑剤のBNに対するアミンの寄与

x = 完成した潤滑剤におけるアミンの質量%

BNアミン = アミン単独の固有BN (ASTM D-2896)。

【0102】

本発明の一実施形態によれば、シリンダ潤滑剤の総重量に対する式(I)、式(III)及び/又は式(IV)の脂肪族アミンの質量百分率は、この脂肪族アミンによって導かれるBNが、シリンダ潤滑剤の合計BNに対して潤滑剤1グラム当たりカリが2~30mg、より好ましくは潤滑剤1グラム当たりカリが5~25mgの寄与を示すように選ばれる。

10

【0103】

本発明の好ましい実施形態によれば、式(I)の脂肪族アミン、又は式(III)及び/若しくは式(IV)の脂肪族アミンの混合物、又は式(I)、式(III)及び/若しくは式(IV)の脂肪族アミンの混合物は、潤滑組成物の総重量に対して0.1~15重量%、好ましくは0.5~10重量%、好ましくは0.5~8重量%又は3~10重量%の量で添加される。

20

【0104】

本発明の別の実施形態において、式(I)の脂肪族アミンは、潤滑組成物の総重量に対して0.5~10重量%であり、0.5~8重量%であることが好ましい。

【0105】

本発明の別の実施形態において、潤滑剤の総重量に対する式(III)及び/又は式(IV)のポリアルキルアミンジアルキル混合物の重量百分率は、0.1~15%であり、0.5~10%であることが好ましく、3~10%であることが有利である。

【0106】

潤滑組成物は、少なくとも1種の中性洗浄剤を更に含むことが好ましい。

【0107】

本発明に係る潤滑組成物において使用される洗浄剤については当業者に周知されている。

30

【0108】

本発明の特定の実施形態によれば、潤滑組成物の配合において一般的に使用される洗浄剤は、長い親油性炭化水素鎖と親水性頭部とを含むアニオン性の化合物であることが典型的である。会合しているカチオンは、典型的には、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の金属カチオンである。

【0109】

洗浄剤は、カルボン酸、スルホン酸塩、サリチル酸塩及びナフテン酸塩のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩、並びに石炭酸塩の塩から選ばれることが好ましい。

40

【0110】

上記アルカリ金属及びアルカリ土類金属は、カルシウム、マグネシウム、ナトリウム又はバリウムであることが好ましい。

【0111】

これらの金属塩は、およそ化学量論量の金属を含有していてよい。この場合、本発明者らは、非過塩基性化又は「中性」洗浄剤に言及しているが、これらは、ある特定の塩基度ももたらす。これらの「中性」洗浄剤は、典型的には、ASTM D 2896にしたがって測定されたBNが、150mg KOH/g未満、若しくは100未満、又は80mg KOH/g未満である。

【0112】

50

このタイプのいわゆる中性洗浄剤は、本発明に係るBN潤滑剤に部分的に寄与していくよい。例えば、カルボン酸塩、スルホン酸塩、サリチル酸塩、石炭酸塩、アルカリ金属及びアルカリ土類金属（例えばカルシウム、ナトリウム、マグネシウム又はバリウム）のナフテン酸塩の中性洗浄剤が使用される。

【0113】

金属が過剰（化学量論量を超える量）である場合、本発明者らは、いわゆる過塩基性化洗浄剤を扱っている。これらのBNは高く、150mg KOH/g超、典型的には、200~700mg KOH/g、一般には250~450mg KOH/gである。

【0114】

過塩基性化洗浄剤の特性を付与する過剰の金属は、油に不溶性の金属塩、例えば炭酸塩、水酸化物、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。 10

【0115】

この過塩基性化洗浄剤では、これらの不溶性塩の金属が、油可溶性洗浄剤のものと同じであっても、異なっていてもよい。これらの金属は、カルシウム、マグネシウム、ナトリウム又はバリウムから選択されることが好ましい。

【0116】

過塩基性化洗浄剤は、このように、油可溶性金属塩の形態で洗浄剤によって潤滑組成物に懸濁して維持される不溶性金属塩から構成されるミセルの形態である。

【0117】

これらのミセルは、1又は複数の洗浄剤タイプによって安定化される1又は複数のタイプの不溶性金属塩を含有していてよい。 20

【0118】

単一タイプの洗浄剤可溶性金属塩を有する過塩基性化洗浄剤は、後者の洗浄剤の疎水性鎖の性質の後に概して命名される。

【0119】

このように、これらの洗浄剤は、それぞれ、カルボン酸塩、石炭酸塩、サリチル酸塩、スルホン酸塩、又はナフテン酸塩であるかに応じて、カルボン酸塩、石炭酸塩、サリチル酸塩、スルホン酸塩、ナフテン酸塩と呼ばれる。

【0120】

これらの過塩基性化洗浄剤は、上記ミセルが、疎水性鎖の性質によって互いに異なるいくつかのタイプの洗浄剤を含むとき、混合タイプのものであると言われる。 30

【0121】

本発明に係る潤滑組成物における使用のために、油可溶性金属塩は、カルボン酸塩、石炭酸塩、スルホン酸塩、サリチル酸塩、並びに、カルシウム、マグネシウム、ナトリウム又はバリウムの石炭酸塩-スルホン酸塩及び/又はサリチル酸塩混合洗浄剤であることが好ましい。

【0122】

過塩基性化特性を付与する不溶性金属塩は、アルカリ金属炭酸塩及びアルカリ土類金属炭酸塩であり、優先的にはカルシウム炭酸塩である。

【0123】

本発明に係る潤滑組成物において使用される過塩基性化洗浄剤は、カルボン酸塩、石炭酸塩、スルホン酸塩、サリチル酸塩、及び、カルシウム炭酸塩によって過塩基性化されている、石炭酸塩-スルホン酸塩-サリチル酸塩混合洗浄剤であることが好ましい。 40

【0124】

本発明の1つの特定の実施形態によれば、潤滑組成物に含まれる基油は、鉱物油、合成油又は植物油、及びこれらの混合物から選択される。

【0125】

本願において概して使用されている鉱物油又は合成油は、以下の表にまとめられているように、API分類において定義されているクラスの1つに属する。

【0126】

【表1】

	飽和分	硫黄分	粘度指数	
グループ1 鉱物油	<90%	>0.03%	80≤VI<120	
グループ2 水素化分解油	≥90%	≤0.03%	80≤VI<120	
グループ3 水素化異性化油	≥90%	≤0.03%	≥120	10
グループ4		PAO		
グループ5		グループ1~4に含まれない他の基剤		

【0127】

グループ1の鉱物油は、選択されたナフテン酸原油又はパラフィン原油の蒸留、及び、その後のこれらの留出物の溶媒抽出、溶媒又は接触脱ろう、水素化処理又は水素化等のプロセスによる精製によって得られてよい。 20

【0128】

グループ2及び3の油は、より厳密な精製プロセス、例えば、水素化処理、水素化分解、水素化及び接触脱ろうの組み合わせによって得られる。

【0129】

グループ4及び5の合成基油の例としては、ポリ-オレフィン、ポリブテン、ポリイソブテン、アルキルベンゼンが挙げられる。

【0130】

これらの基油は、単独で又は混合物として使用されてよい。鉱物油は、合成油と組み合わされてよい。 30

【0131】

2ストローク船舶ディーゼルエンジン用のシリング油は、SAE-40~SAE-60の粘度グレード、典型的には、100における動粘度が16.3~21.9 mm²/sに等しいSAE-50を有する。

【0132】

グレード40の油は、100における動粘度が12.5~16.3 mm²/sである。

【0133】

グレード50の油は、100における動粘度が16.3~21.9 mm²/sである。 40

【0134】

グレード60の油は、100における動粘度が21.9~26.1 mm²/sである。

【0135】

専門家の慣行によると、100における動粘度が18~21.5 mm²/s(好ましくは19~21.5 mm²/s)である船舶用の2ストロークディーゼルエンジン用のシリング油を配合することが好ましい。

【0136】

この粘度は、添加剤と、例えばグループ1の鉱物基油(例えば、Neutral Solvent(例えば500NS又は600NS)、及びBright stock基油を含

有する基油)と、を混合することによって得られてよい。グレード S A E - 5 0 と匹敵する粘度を有する鉱物基油、合成基油又は植物基油の任意のその他の組み合わせを、上記添加剤と混ぜ合わせて、使用してもよい。

【 0 1 3 7 】

典型的には、低速 2 サイクル船舶ディーゼルエンジン用の従来のシリンド潤滑剤配合物は、 S A E - 4 0 ~ S A E - 6 0 、好ましくは S A E - 5 0 (S A E 分類により J 3 0 0) であり、船舶エンジンでの使用に好適な鉱物及び / 又は合成の元の潤滑基油 (例えは A P I クラス 1 の基油 ; すなわち、選択された原油の蒸留、及び、これらの留出物の溶媒抽出、溶媒又は接触脱ろう、水素化処理又は水素化等のプロセスによる精製によって得られるもの) を少なくとも 5 0 重量 % 含む。これらの粘度指数 (V I) は、 8 0 ~ 1 2 0 であり、硫黄分は、 0 . 0 3 % 超であり、飽和分は、 9 0 % 未満である。

10

【 0 1 3 8 】

本発明の特定の実施形態によれば、潤滑組成物は、 1 又は複数の増粘添加剤を更に含んでいてよく、これらの添加剤の役割は、高温若しくは低温で、又は、添加剤の粘度指数 (V I) を改善することによって、上記組成物の粘度を増加させることである。

【 0 1 3 9 】

これらの添加剤は、ほとんどの場合、 2 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 ダルトン (M n) オーダーの低分子量ポリマーであることが好ましい。

【 0 1 4 0 】

これらの添加剤は、水素化されているか否かによらず、 P I B (2 0 0 0 ダルトンオーダー) 、ポリアクリレート又はポリメタクリレート (3 0 0 0 0 ダルトンオーダー) 、オレフィン - コポリマー、オレフィン及び オレフィンコポリマー、 E P D M 、ポリブテン、高分子量を有するポリ - オレフィン (1 0 0 における粘度 > 1 5 0) 、スチレン - オレフィンコポリマーから選ばれてよい。

20

【 0 1 4 1 】

本発明の特定の実施形態によれば、本発明に係る潤滑組成物に含まれる基油 (単数又は複数) は、これらの添加剤によって一部が又は全体が置換されていてよい。

【 0 1 4 2 】

結果として、 1 又は複数の基油を一部又は全体的に置換するのに使用されるポリマーは、 P I B タイプの上記の増粘剤 (例えは、 I n d o p o l H 2 1 0 0 の名称で販売されている) であることが好ましい。

30

【 0 1 4 3 】

本発明の特定の実施形態によれば、潤滑組成物は、少なくとも 1 種の耐摩耗添加剤を更に含んでいてよい。

【 0 1 4 4 】

耐摩耗添加剤は、ジチオリン酸亜鉛又は D T P Z n であることが好ましい。このカテゴリーには、種々のリン、硫黄、窒素、塩素及びホウ素化合物が含まれる。

【 0 1 4 5 】

様々な耐摩耗添加剤があるが、最も使用されるカテゴリーは、リン - 硫黄含有添加剤 (例えは、アルキルチオリン酸金属、特に、アルキルチオリン酸亜鉛、より具体的には、ジアルキルジチオリン酸亜鉛又は D T P Z n) のものである。

40

【 0 1 4 6 】

リン酸アミン、ポリスルフィド、特に、硫黄含有オレフィンもまた、一般的に使用されている耐摩耗添加剤である。

【 0 1 4 7 】

窒素含有及び硫黄含有の耐摩耗添加剤及び極圧添加剤 (例えは、ジチオカルバミン酸金属、特に、ジチオカルバミン酸モリブデン等) を含有する潤滑組成物もまた、潤滑組成物において通常見られる。グリセロールエステルもまた、耐摩耗添加剤である。例えは、モノ、ジ及びトリオレイン酸塩、モノパルミチン酸塩及びモノミリスチン酸塩が挙げられる。

50

【0148】

本発明の特定の実施形態によれば、潤滑組成物は、少なくとも1種の分散剤を更に含んでいてもよい。

【0149】

分散剤は、特に船舶分野における適用のための、潤滑組成物の配合物において使用される周知の添加剤である。これらの主な役割は、上記潤滑組成物に最初から存在する、又はエンジンにおいて使用する間に発生する粒子を懸濁して維持することである。これらは、立体障害に作用することによって凝集を防止する。これらは、中和に相乗効果を及ぼすこともある。

【0150】

10

潤滑剤添加剤として使用される分散剤は、一般的には50～400個の炭素原子を含有し比較的長い炭化水素鎖を有する極性基を典型的には含有する。この極性基は、典型的には、少なくとも1つの窒素、酸素又はリン元素を含有する。

【0151】

コハク酸から誘導される化合物は、潤滑添加剤として特に使用される分散剤である。特に、コハク酸無水物及びアミンの縮合によって得られるスクシンイミド、コハク酸無水物及びアルコール又はポリオールの縮合によって得られるコハク酸エステル。

【0152】

20

これらの化合物は、次いで、硫黄、酸素、ホルムアルデヒド、カルボン酸を含む種々の化合物及びホウ素又は亜鉛を含有する化合物によって処理されて、例えば、ホウ酸塩化スクシンイミド又は亜鉛封鎖型スクシンイミドを生成してよい。

【0153】

アルキル基によって置換されたフェノール、ホルムアルデヒド及び第1級又は第2級アミンの重縮合によって得られるマンニッヒ塩基もまた、潤滑剤において分散剤として使用される化合物である。

【0154】

例えばホウ酸化された又は亜鉛によって封鎖されたスクシンイミドPIBのファミリーにおける分散剤を使用することができる。

【0155】

30

本発明の特定の一実施形態によれば、潤滑組成物は、使用に適した全タイプの機能性添加剤（例えば、洗浄剤の効果を弱めるための消泡添加剤）を更に含んでいてもよい。これらの添加剤の例としては、極性ポリマー、例えばポリメチルシロキサン、ポリアクリレート、抗酸化及び/又はさび止め添加剤（例えば有機金属-洗浄剤又はチアジアゾール）が挙げられる。これらは当業者に公知である。

【0156】

本発明によれば、記載されている潤滑剤の各組成物は、混合前の状態で別々に取り上げた化合物について言及されたものであり、これらの化合物は、混合前及び後に同じ化学形態を保持していても保持していなくてもよいことが理解される。別々に取り上げられた化合物を混合することによって得られる本発明に係る潤滑剤は、エマルジョン又はマイクロエマルジョンの形態ではないことが好ましい。

40

【0157】

エンジン

潤滑組成物に可溶性である本発明に係る式(I)、式(III)及び/又は式(IV)の1又は複数の脂肪族アミンの使用は、エンジンの部品の金属損失を防止及び/又は低減することを可能にする。

【0158】

本発明の特定の実施形態によれば、1又は複数の脂肪族アミン化合物(I)、(III)及び/又は(IV)の使用は、任意のタイプの燃料油を燃焼させた際に、2ストローク又は4ストローク船舶エンジンにおける部品の金属損失を防止及び/又は低減することを可能にする。

50

【0159】

本発明の特定の一実施形態によれば、本発明に係る1又は複数の式(I)、式(III)及び/又は式(IV)の脂肪族アミンの使用は、任意のタイプの燃料油の燃焼の際に、高温部品、特に、2ストローク又は4ストローク船舶エンジンのピストンリングジャケットにおける部品の金属損失を防止及び/又は低減することを可能にする。

【0160】

本発明の特定の一実施形態によれば、燃料油は、当該燃料油の総重量に対して3.5重量%未満の硫黄分を有する。

【0161】

上記に記載されている種々の実施形態、変形例、好ましい範囲及び有利な範囲は、本発明の第1の主題の実施のために別々に又は組み合わせて取り込まれてよい。 10

【0162】

プロセス

本発明の別の目的は、エンジン(好ましくは船舶エンジン)の部品の金属損失を防止及び/又は低減する方法に関し、ここで、上記部品を、潤滑組成物中の1又は複数の可溶性脂肪族アミンと接触させ、上記脂肪族アミンは：

式(I)の化合物： $R_1 - [(NR_2) - R_3]_m - NR_4 R_5$ 、

式中、

R_1 は、少なくとも12個の炭素原子を含み、窒素、硫黄及び酸素から選ばれる少なくとも1つのヘテロ原子を含んでいてもよい、直鎖又は分岐状の飽和又は不飽和炭化水素基を表し、 20

R_2 、 R_4 及び R_5 は独立して、水素原子を表すか、又は窒素、硫黄及び酸素から選ばれる少なくとも1つのヘテロ原子を含んでいてもよい直鎖若しくは分岐状の飽和若しくは不飽和炭化水素基を表し、

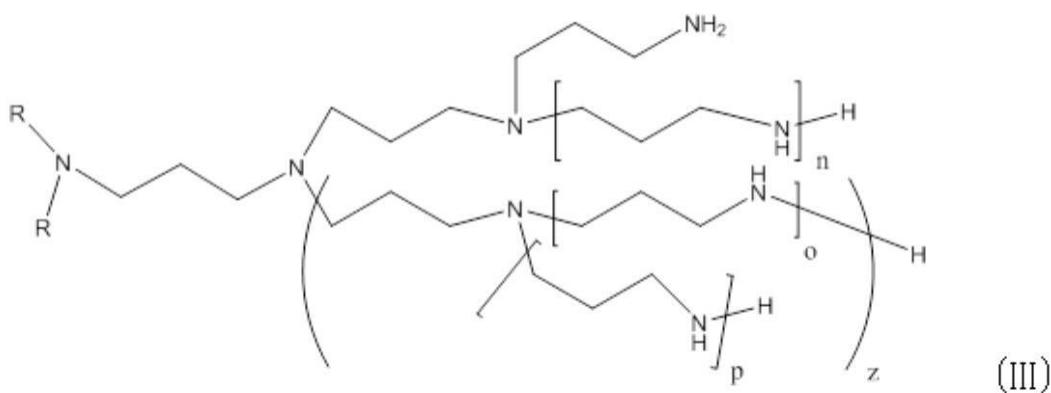
R_3 は、1又は複数の炭素原子を含み、窒素、硫黄及び酸素から選ばれる少なくとも1つのヘテロ原子(好ましくは酸素)を含んでいてもよい、直鎖又は分岐状の飽和又は不飽和炭化水素基を表し、

m は、1以上の整数(好ましくは1~10から選ばれる整数、より好ましくは1~6から選ばれる整数、更により好ましくは1、2及び3から選ばれる整数)である；

式(III)及び/又は式(IV)の1又は複数のポリアルキルアミンを含む脂肪ポリアルキルアミンの混合物： 30

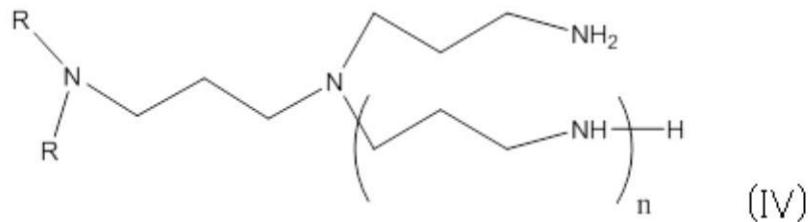
【0163】

【化9】



【0164】

【化10】



10

【0165】

式中、

Rは、同一でも異なっていてもよく、8～22個の炭素原子を含む直鎖又は分岐状のアルキル基を表し、

n及びzは、互いに独立して、0、1、2又は3を表し、

o及びpは、zが0より大きいとき、互いに独立して、0、1、2又は3を表し、

ここで、上記混合物は、n若しくはzの少なくとも一方が1以上となる分岐状化合物、又はその誘導体を少なくとも3重量%含む；並びに

式(I)、式(II)及び/又は式(IV)の脂肪族アミンの混合物；
から選ばれる。

20

【0166】

エンジン（好ましくは船舶エンジン）の部品の金属損失を防止及び/又は低減するための潤滑組成物における1又は複数の可溶性脂肪族アミンの使用をカバーする上記に記載されている種々の実施形態、好ましい範囲、有利な範囲、変形例は、上記に記載されている方法をカバーする本発明の第2の目的と別々に又はこれと組み合わせて適用される。

【実施例】

【0167】

本発明を、限定するものではないが、以下の付与されている例によって示す。

【0168】

30

金属部品損失の測定のための実験プロトコル

本発明に係る1又は複数の脂肪族アミンを含む潤滑組成物200gを、700ml容の試験管に入れ、試験体を約30分間にわたって激しく攪拌しながら60°で加熱する。

【0169】

このようにして加熱・攪拌した試験管に、事前に磨き、清浄し、洗浄し且つ秤量した鑄鉄製プレートを浸漬した後、上記潤滑組成物の合計BNの全体又は一部を中和するために、50%に希釈した特定量の硫酸を1時間30分かけて徐々に添加する。潤滑組成物に添加した50%希釈硫酸の量は、中和されるBNポイントの数の関数として算出される。50%希釈硫酸の添加速度は、1時間30分かけて添加される硫酸の総量の関数として算出される。

40

【0170】

こうして酸性化した、プレートを含む潤滑組成物を、その後、更に30分間攪拌し、確実に、BNの中和反応を完了させる。

【0171】

次いで、酸性化した潤滑組成物に浸漬したプレートを試験管から除去し、秤量して、硫酸の攻撃に起因する鑄鉄製プレートの金属損失を決定する。

【0172】

<実施例>

本発明に係る脂肪族アミン及び硫酸と接触して配置した金属部品の金属損失の評価

硫酸、及び潤滑組成物に含有される本発明に係る脂肪族アミンと直接接触して置かれた

50

金属部品の金属損失を評価することを課題とする。

このために、種々の潤滑組成物を以下の化合物から調製した：

- ・グループ I 及び / 又は II の鉱物油（特に、B r i g h t s t o c k タイプの油）の混合物を含む潤滑基油、
- ・洗浄剤パッケージ、
- ・式 (I I I) 及び / 又は式 (I V) のポリアルキルアミンを主に含む脂肪族アミン 1 の混合物、
- ・式 (I) のテトラミンを主に含む脂肪族アミン 2、
- ・式 (I) のジアミンを主に含む脂肪族アミン 3、
- ・式 (I) のトリアミンを主に含む脂肪族アミン 4、
- ・式 (I) のテトラミンを主に含む脂肪族アミン 5。

【 0 1 7 3 】

本発明に係る組成物 L₁ ~ L₇、並びに基油及び洗浄剤パッケージのみを含む対照の潤滑組成物 L₈ を表 I に記載する。示されている百分率は、質量百分率に相当する。

【 0 1 7 4 】

【表2】

組成物	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄	L ₅	L ₆	L ₇	L ₈ (対照)	L ₉	L ₁₀	L ₁₁
基油	74.5	76	67.7	63.9	68.7	60.1	60.3	63	68	69	69.5
洗浄剤 パッケージ	22.1	20.6	26.8	28.6	26.7	35	34.8	37	26.8	26.8	26.8
脂肪族アミン1	—	—	5.5	7.5	4.6	4.9	4.9	—	—	—	—
脂肪族アミン2	3.4	3.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
脂肪族アミン3	—	—	—	—	—	—	—	—	5.2	—	—
脂肪族アミン4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.2	—
脂肪族アミン5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.7

10

20

30

40

【0175】

硫酸、及び各潤滑組成物L₁～L₈と接触させた部品の金属損失に関して得られた結果を表IIに記載する。

【0176】

【表3】

表II											
組成物	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄	L ₅	L ₆	L ₇	L ₈ (対照)	L ₉	L ₁₀	L ₁₁
金属損失 (mg)	1.8	1.4	1.55	0.15	0	0	0.55	89	1	2.8	3.3

【0177】

組成物 L₁ ~ L₇ 及び L₉ ~ L₁₁ に含有される本発明に係る脂肪族アミンの存在により、本発明に係る脂肪族アミンを含まない対照組成物とは違って、潤滑組成物における脂肪族アミンの含有率とは独立して、硫酸と直接接触して置かれた部品の金属損失を有意に低減又は更には回避することが可能であることが観察される。特に、部品の金属損失は、これらの部品を潤滑組成物に含有されるそれぞれ異なるタイプの本発明に係る脂肪族アミンの存在下で酸性媒体に浸漬させたとき、硫酸と本発明に係る脂肪族アミンを含まない潤滑組成物と接触した部品の金属損失が 80 mg を超えるのとは違って、4 mg を超えない。

【0178】

また、潤滑組成物に含有される本発明に係る脂肪族アミン、及び大過剰の硫酸と直接接触して置かれた金属部品の金属損失を評価することも課題である。その理由は、かかる条件下での金属損失の低減が、上記脂肪族アミンによる硫酸の中和に起因するのではなく、上記脂肪族アミンによる金属部品の表面の全体又は部分の不動態化に由来するということを実証するためである。

【0179】

このために、2つの金属部品を大過剰の硫酸の存在下でそれぞれ潤滑組成物 L₄ 及び L₈ に浸漬した。大過剰の硫酸、並びにそれぞれ潤滑組成物 L₄ 及び L₈ と接触させた部品の金属損失について得られた結果を表IIIに記載する。

【0180】

潤滑組成物に含有される本発明に係る脂肪族アミン、及び大過剰の硫酸と直接接触して置かれた金属部品の金属損失を評価することを可能にする試験を、上記に記載されている金属部品の金属損失の測定用の実験プロトコルに従って実施した。この試験において、本発明に係る潤滑組成物に導入された 50 % 希釀硫酸の量は、表IIIによる潤滑組成物の合計 BN の 150 % を中和するように算出された。

【0181】

【表4】

表III		
組成物	L ₄	L ₈ (対照)
金属損失 (mg)	7	117.7

【0182】

本発明に係る脂肪族アミンを含まない潤滑組成物に置かれた金属部品（金属損失は 115 mg より高かった）とは異なり、大過剰の硫酸の存在下であっても、潤滑組成物に含有される本発明に係る脂肪族アミンと接触する場合には、金属部品はほとんど材料を損失せず、すなわち、損失は 7 mg であることが観察される。

【0183】

10

20

30

40

50

よって、潤滑組成物に含有される少なくとも1種の脂肪族アミン及び/又は脂肪族アミン誘導体の使用により、酸媒体と接触する際のエンジン（特に船舶エンジン）の部品の金属損失が有意に低減、又は回避されることが可能となることが明らかに実証された。

（付記）

本開示は、以下の態様を含む。

< 1 >

エンジンの金属部品の表面の一部又は全体を不動態化し、前記金属部品の金属損失を防止及び/又は低減するための、潤滑組成物における1又は複数の可溶性脂肪族アミンの使用であって：

前記脂肪族アミンが：

10

式（I）の化合物：R₁ - [(N R₂) - R₃]_m - N R₄ R₅、

式中、

R₁は、少なくとも12個の炭素原子を含み、窒素、硫黄及び酸素から選ばれる少なくとも1つのヘテロ原子を含んでいてもよい、直鎖又は分岐状の飽和又は不飽和炭化水素基を表し、

R₂、R₄及びR₅は独立して、水素原子を表すか、又は窒素、硫黄及び酸素から選ばれる少なくとも1つのヘテロ原子を含んでいてもよい、直鎖若しくは分岐状の飽和若しくは不飽和炭化水素基を表し、

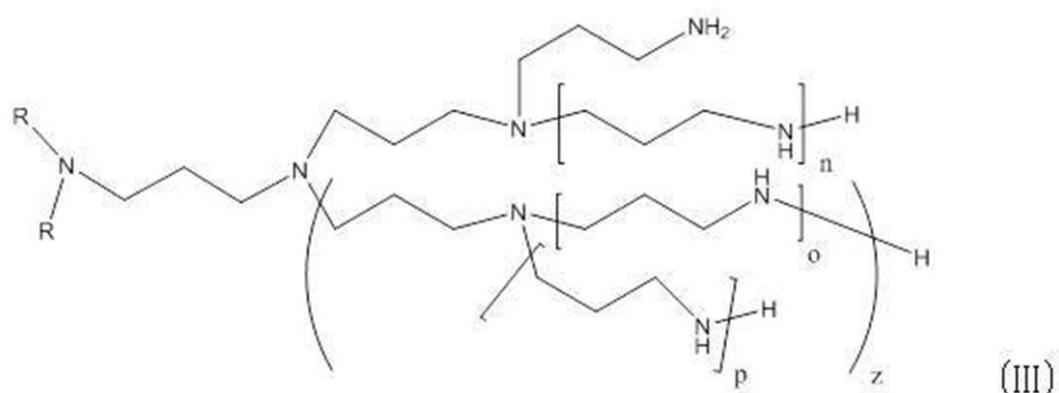
R₃は、1又は複数の炭素原子を含み、窒素、硫黄及び酸素から選ばれる少なくとも1つのヘテロ原子を含んでいてもよい、直鎖又は分岐状の飽和又は不飽和炭化水素基を表し

20

mは、1以上の整数である；並びに

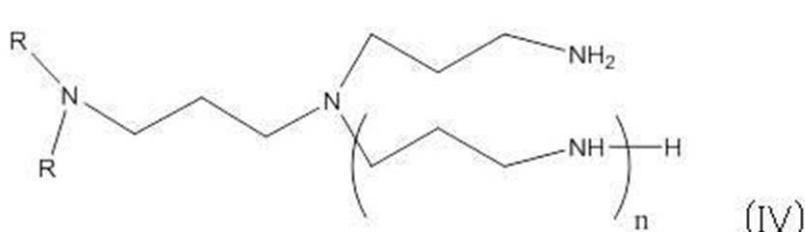
式（III）及び/又は式（IV）の1又は複数のポリアルキルアミンの混合物：

【化11】



【化12】

40



式中、

R は、同一でも異なっていてもよく、8 ~ 22 個の炭素原子を含む直鎖又は分岐状のアルキル基を表し、

n 及び z は、互いに独立して、0、1、2 又は 3 を表し、

o 及び p は、z が 0 より大きいとき、互いに独立して、0、1、2 又は 3 を表し、

ここで、前記混合物は、分岐状化合物、又はその誘導体を少なくとも 3 重量 % 含む；並びに

式 (I) の脂肪族アミン、式 (III) の脂肪族アミン及び式 (IV) の脂肪族アミンのうち 2 つ以上の混合物；

から選ばれる、前記使用。

10

< 2 >

R₁ が、12 ~ 22 個の炭素原子を含み、窒素、硫黄及び酸素から選ばれる少なくとも 1 つのヘテロ原子を含んでいてもよい、直鎖又は分岐状の飽和又は不飽和アルキル基を表し、且つ / 又は

R₂、R₄ 及び R₅ が独立して、水素原子；1 ~ 22 個の炭素原子を含む飽和若しくは不飽和の直鎖若しくは分岐状のアルキル基；又は (R₆ - O)_q - H 基（ここで、R₆ は、少なくとも 2 個の炭素原子を含む飽和の直鎖又は分岐状のアルキル基であり、q は、1 以上の整数を表す）を表し、且つ / 又は

R₃ が、2 ~ 6 個の炭素原子を含む直鎖又は分岐状の飽和又は不飽和アルキル基を表す；

20

< 1 > に記載の使用。

< 3 >

m が、1、2 又は 3 であり、

R₁ が、12 ~ 20 個の炭素原子を含み、窒素、硫黄及び酸素から選ばれる少なくとも 1 つのヘテロ原子を含んでいてもよい、飽和又は不飽和の直鎖又は分岐状のアルキル基を表し、

R₂ が独立して、水素原子、又は 1 ~ 20 個の炭素原子を含む飽和の直鎖若しくは分岐状のアルキル基を表し、

R₃ が、2 ~ 6 個の炭素原子を含む直鎖飽和アルキル基を表し、

R₄ 及び R₅ が独立して、水素原子又はメチル基を表す；

30

< 1 > 又は < 2 > に記載の使用。

< 4 >

m が、3 であり、

R₁ が、12 ~ 20 個の炭素原子を含み、窒素、硫黄及び酸素から選択された少なくとも 1 つのヘテロ原子を含んでいてもよい、飽和又は不飽和の直鎖又は分岐状のアルキル基を表し、

R₂ が独立して、水素原子、又は 16 ~ 18 個の炭素原子を含む直鎖若しくは分岐状の飽和アルキル基を表し、

R₃ が、エチル基又はプロピル基を表し、

R₄ 及び R₅ が、水素原子を表す；

40

< 3 > に記載の使用。

< 5 >

m が、1、2 又は 3 であり、

R₁ が、14 ~ 20 個の炭素原子を含む直鎖又は分岐状の飽和又は不飽和アルキル基を表し、

R₂、R₄ 及び R₅ が独立して、水素原子、又は (R₆ - O)_q - H 基（ここで、R₆ は、2 ~ 6 個の炭素原子を含む直鎖飽和アルキル基であり、q は、1 ~ 6 の整数を表す）を表し、

R₃ が、2 ~ 6 個の炭素原子を含む直鎖飽和アルキル基を表す、

< 1 > 又は < 2 > に記載の使用。

50

< 6 >

m が、 3 であり、R₁ が、 14 ~ 20 個の炭素原子を含む直鎖又は分岐状の飽和又は不飽和アルキル基を表し、R₂、 R₄ 及び R₅ が独立して、水素原子又は (R₆ - O)_q - H 基 (ここで、R₆ は 2 ~ 4 個の炭素原子を含む直鎖飽和アルキル基であり、q は、1 ~ 4 の整数を表す) を表し、R₃ が、エチル基又はプロピル基を表す、

< 5 > に記載の使用。

< 7 >

10

式 (III) 及び / 又は式 (IV) のポリアルキルアミンの前記混合物が、純粋な直鎖構造を有する化合物を少なくとも 5 重量 % 含む、 < 1 > ~ < 6 > のいずれか一項に記載の使用。

< 8 >

式 (III) 及び / 又は式 (IV) のポリアルキルアミンの前記混合物が、少なくとも n 又は z が 1 以上となる分岐状化合物を少なくとも 4 重量 % 含む、 < 1 > ~ < 7 > のいずれか一項に記載の使用。

< 9 >

式 (III) 及び / 又は式 (IV) のポリアルキルアミンの前記混合物が、少なくとも n、o、p 及び z が 0 ではない場合に n、o、p 及び z が 1 又は 2 となる式 (III) 及び / 又は式 (IV) のポリアルキルアミンを含む、 < 1 > ~ < 8 > のいずれか一項に記載の使用。

20

< 10 >

式 (III) 及び / 又は式 (IV) のポリアルキルアミンの前記混合物が、n、o、p 及び z が独立して、0、1 又は 2 である少なくとも式 (III) 及び / 又は式 (IV) のポリアルキルアミンを含む、 < 1 > ~ < 9 > のいずれか一項に記載の使用。

< 11 >

式 (III) 及び / 又は式 (IV) のポリアルキルアミンの前記混合物が、n、o、p 又は z が独立して、0、1 又は 2 である少なくとも式 (III) 及び / 又は式 (IV) のポリアルキルアミン又はこれらの誘導体を含む、 < 1 > ~ < 10 > のいずれか一項に記載の使用。

30

< 12 >

式 (I)、式 (III) 及び / 又は式 (IV) の脂肪族アミンの前記混合物が、前記潤滑組成物の総重量に対して 0.1 ~ 1.5 重量 % 含まれる、 < 1 > ~ < 11 > のいずれか一項に記載の使用。

< 13 >

任意のタイプの燃料の燃焼の際に、2ストローク又は4ストローク船舶エンジンにおける部品の金属損失を防止及び / 又は低減するための、 < 1 > ~ < 12 > のいずれか一項に記載の使用。

< 14 >

40

任意のタイプの燃料の燃焼の際に、2ストローク又は4ストローク船舶エンジンのピストンリングジャケットゾーンを含む高温部における部品の金属損失を防止及び / 又は低減するための、 < 1 > ~ < 13 > のいずれか一項に記載の使用。

< 15 >

燃料油が、前記燃料油の総重量に対して 3.5 重量 % 未満の硫黄分を有する、 < 1 > ~ < 14 > のいずれか一項に記載の使用。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 10 N 40/26 (2006.01) C 10 N 40:26

審査官 松原 宜史

(56)参考文献 特表2011-524926 (JP, A)
国際公開第2014/180843 (WO, A1)
特表2014-510824 (JP, A)
特開昭61-225154 (JP, A)
特開2014-031515 (JP, A)
米国特許出願公開第2011/0092403 (US, A1)
米国特許出願公開第2014/0041610 (US, A1)
中国特許出願公開第105189721 (CN, A)
米国特許第04762628 (US, A)
特開2010-077450 (JP, A)
米国特許出願公開第2016/0251590 (US, A1)
中国特許出願公開第105829512 (CN, A)
特表平03-502111 (JP, A)
米国特許第04975096 (US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 10 M 101/00 - 177/00
C 10 N 10/00 - 80/00