

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4921697号
(P4921697)

(45) 発行日 平成24年4月25日 (2012. 4. 25)

(24) 登録日 平成24年2月10日 (2012. 2. 10)

(51) Int. Cl. F I
C 1 O M 169/04 (2006. 01) C 1 O M 169/04
C 1 O M 177/00 (2006. 01) C 1 O M 177/00
C 1 O M 101/02 (2006. 01) C 1 O M 101/02
C 1 O M 129/10 (2006. 01) C 1 O M 129/10
C 1 O M 129/52 (2006. 01) C 1 O M 129/52

請求項の数 25 (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-152392 (P2004-152392)
(22) 出願日 平成16年5月21日 (2004. 5. 21)
(65) 公開番号 特開2004-346326 (P2004-346326A)
(43) 公開日 平成16年12月9日 (2004. 12. 9)
審査請求日 平成19年5月14日 (2007. 5. 14)
(31) 優先権主張番号 10/444333
(32) 優先日 平成15年5月22日 (2003. 5. 22)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 598037547
シェブロン・オロナイト・カンパニー・エ
ルエルシー
アメリカ合衆国、カリフォルニア州 94
583、サン・ラモン、ボリンジャー・キ
ャニオン・ロード 6001
(73) 特許権者 501381217
シェブロン・オロナイト・テクノロジー・
ビー・ブイ
オランダ王国、ロッテルダム、3196
KD フォンデリンゲンプラート、ペトロ
リウムウェフ 32
(74) 代理人 100074675
弁理士 柳川 泰男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 防食性が改善された低排出量ディーゼル潤滑剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

灰分含有量が 0 質量%乃至 1. 2 質量%の範囲にあって、硫黄含有量が 0. 1 質量%乃至 0. 5 質量%の範囲にあり、そしてリン含有量が 0. 02 質量%乃至 0. 1 質量%の範囲にあって、下記の成分を含有する低排出量ディーゼル潤滑剤組成物：

主要量の潤滑粘度の基油、

分散剤、

摩耗防止剤、および

下記の工程からなる方法により製造された、1. 8 質量%乃至 5. 5 質量%の未硫化カルボキシレート含有添加剤：

(a) 炭化水素フェノールをアルカリ土類塩基を用いて促進剤の存在下で中和して、炭化水素フェネートを生成させること、

(b) 工程 (a) で得られた炭化水素フェネートを二酸化炭素を用いて、少なくとも 20 モル%の出発炭化水素フェノールを炭化水素サリチレートに変換するのに十分なカルボキシル化条件下でカルボキシル化すること、そして

(c) 工程 (b) で生成した生成物から炭化水素フェノールを、出発炭化水素フェノールの量の少なくとも 10 質量%に相当する量分離して、該添加剤を生成させること。

【請求項 2】

該炭化水素サリチレートが、単芳香環炭化水素サリチレートおよび二芳香環炭化水素サリチレートとを含み、そして単芳香環炭化水素サリチレートと二芳香環炭化水素サリチレ

ートとのモル比が、少なくとも 8 : 1 である請求項 1 に記載の低排出量ディーゼル潤滑剤組成物。

【請求項 3】

工程 (c) において、工程 (b) で生成した生成物から炭化水素フェノールを、出発炭化水素フェノールの量の少なくとも 30 質量%に相当する量分離して、該添加剤を生成させる請求項 1 に記載の低排出量ディーゼル潤滑剤組成物。

【請求項 4】

工程 (c) において、工程 (b) で生成した生成物から炭化水素フェノールを、出発炭化水素フェノールの量の 55 質量%以下に相当する量分離して、該添加剤を生成させる請求項 1 に記載の低排出量ディーゼル潤滑剤組成物。

10

【請求項 5】

工程 (c) において、工程 (b) で生成した生成物から炭化水素フェノールを、出発炭化水素フェノールの量の 45 質量%乃至 50 質量%に相当する量分離して、該添加剤を生成させる請求項 1 に記載の低排出量ディーゼル潤滑剤組成物。

【請求項 6】

工程 (c) において、炭化水素フェノールを蒸留により除去する請求項 1 に記載の低排出量ディーゼル潤滑剤組成物。

【請求項 7】

該蒸留を、落下フィルム型蒸留、拭い取りフィルム型蒸発器蒸留または短路型蒸留により遂行する請求項 6 に記載の低排出量ディーゼル潤滑剤組成物。

20

【請求項 8】

該蒸留を、150℃乃至 250℃の範囲の温度および 0.1 乃至 4 ミリバールの圧力で行う請求項 6 もしくは 7 に記載の低排出量ディーゼル潤滑剤組成物。

【請求項 9】

該蒸留を、190℃乃至 230℃の範囲の温度および 0.5 乃至 3 ミリバールの圧力で行う請求項 6 もしくは 7 に記載の低排出量ディーゼル潤滑剤組成物。

【請求項 10】

該蒸留を、195℃乃至 225℃の範囲の温度および 1 乃至 2 ミリバールの圧力で行う請求項 6 もしくは 7 に記載の低排出量ディーゼル潤滑剤組成物。

【請求項 11】

該添加剤が有機希釈剤を含有する請求項 1 に記載の低排出量ディーゼル潤滑剤組成物。

30

【請求項 12】

工程 (a) を、下記の条件にて行なう請求項 1 に記載の低排出量ディーゼル潤滑剤組成物：

(a) 該中和操作を、少なくとも一種の炭素原子 1 乃至 4 個を含むカルボン酸の存在下で、かつアルカリ塩基、ジアルコールおよびモノアルコールの不在下で行なう、そして

(b) 該中和操作を少なくとも 200℃の温度で行なう、

(c) 反応の水を除去するために、水と共沸物を形成しうる如何なる溶媒も存在させないで、圧力を徐々に大気圧より低くする、

(d) 該炭化水素フェノールが、85%までの線状炭化水素フェノールと分枝鎖炭化水素基が少なくとも 9 個の炭素原子を含む分枝鎖炭化水素フェノール少なくとも 15%との混合物を含む、そして

40

(e) 使用する試薬の量が下記のモル比に対応する：

(1) アルカリ土類塩基／炭化水素フェノールのモル比が 0.2 : 1 乃至 0.7 : 1、および

(2) カルボン酸／炭化水素フェノールのモル比が、0.01 : 1 乃至 0.5 : 1。

【請求項 13】

更に腐食防止剤を含有する請求項 1 に記載の低排出量ディーゼル潤滑剤組成物。

【請求項 14】

該分散剤がホウ酸化分散剤であり、そして該摩耗防止剤がジチオリン酸金属塩である請

50

求項 1 に記載の低排出量ディーゼル潤滑剤組成物。

【請求項 1 5】

該分散剤が潤滑油組成物の量に基づいて 1. 0 質量%乃至 4. 0 質量%のホウ酸化分散剤であって、該摩耗防止剤が潤滑油組成物の量に基づいて 0. 2 質量%乃至 1. 1 質量%含まれ、さらに 0 質量%乃至 0. 5 質量%の腐食防止剤を含む請求項 1 に記載の低排出量ディーゼル潤滑剤組成物。

【請求項 1 6】

該ホウ酸化分散剤がホウ酸化コハク酸イミドであり、該摩耗防止剤がジチオリン酸亜鉛であり、そして該腐食防止剤がテレフタル酸イミド塩である請求項 1 5 に記載の低排出量ディーゼル潤滑剤組成物。

10

【請求項 1 7】

更に下記の成分を含有する請求項 1 6 に記載の低排出量ディーゼル潤滑剤組成物：

3. 0 質量%乃至 8. 0 質量%の非ホウ酸化分散剤、
0. 6 質量%乃至 1. 4 質量%のカルシウムスルホネート、
0. 1 質量%乃至 0. 5 質量%のモリブデン酸化防止剤、
0 質量%乃至 1. 0 質量%のフェノール系酸化防止剤、
0. 1 質量%乃至 1. 0 質量%のアミン系酸化防止剤、
0 質量%乃至 6. 0 質量%の分散剤オレフィン共重合体、および
0 乃至 2 5 p p m の消泡剤。

【請求項 1 8】

灰分含有量が 1. 0 質量%以下、硫黄含有量が 0. 3 質量%以下、そしてリン含有量が 0. 0 8 質量%以下であり、下記の成分を含有する低排出量ディーゼル潤滑剤組成物：

主要量の潤滑粘度の基油、
分散剤、
摩耗防止剤、および

下記の工程からなる方法により製造された、1. 8 質量%乃至 5. 5 質量%の未硫化カルボキシレート含有添加剤：

(a) 炭化水素フェノールをアルカリ土類塩基を用いて促進剤の存在下で中和して、炭化水素フェネートを生成させること、

(b) 工程 (a) で得られた炭化水素フェネートを二酸化炭素を用いて、少なくとも 2 0 モル%の出発炭化水素フェノールを炭化水素サリチレートに変換するのに十分なカルボキシル化条件下でカルボキシル化すること、そして

(c) 工程 (b) で生成した生成物から炭化水素フェノールを、出発炭化水素フェノールの量の少なくとも 1 0 質量%に相当する量分離して、該添加剤を生成させること。

【請求項 1 9】

更に腐食防止剤を含有する請求項 1 8 に記載の低排出量ディーゼル潤滑剤組成物。

【請求項 2 0】

該分散剤がホウ酸化分散剤であり、そして該摩耗防止剤がジチオリン酸金属塩である請求項 1 8 に記載の低排出量ディーゼル潤滑剤組成物。

【請求項 2 1】

該分散剤が潤滑油組成物の量に基づいて 1. 0 質量%乃至 4. 0 質量%のホウ酸化分散剤であって、該摩耗防止剤が潤滑油組成物の量に基づいて 0. 2 質量%乃至 1. 1 質量%含まれ、さらに 0 質量%乃至 0. 5 質量%の腐食防止剤を含む請求項 1 8 に記載の低排出量ディーゼル潤滑剤組成物。

40

【請求項 2 2】

該ホウ酸化分散剤がホウ酸化コハク酸イミドであり、該摩耗防止剤がジチオリン酸亜鉛であり、そして該腐食防止剤がテレフタル酸イミド塩である請求項 2 1 に記載の低排出量ディーゼル潤滑剤組成物。

【請求項 2 3】

更に下記の成分を含有する請求項 2 2 に記載の低排出量ディーゼル潤滑剤組成物：

50

3. 0 質量%乃至 8. 0 質量%の非ホウ酸化分散剤、
0. 6 質量%乃至 1. 4 質量%のカルシウムスルホネート、
0. 1 質量%乃至 0. 5 質量%のモリブデン酸化防止剤、
0 質量%乃至 1. 0 質量%のフェノール系酸化防止剤、
0. 1 質量%乃至 1. 0 質量%のアミン系酸化防止剤、
0 質量%乃至 6. 0 質量%の分散剤オレフィン共重合体、および
0 乃至 2 5 p p m の消泡剤。

【請求項 2 4】

灰分含有量が 0. 4 質量%乃至 1. 0 質量%の範囲にあり、硫黄含有量が 0. 0 5 質量%乃至 0. 3 質量%の範囲にあり、そしてリン含有量が 0. 0 2 質量%乃至 0. 0 8 質量%の範囲にある請求項 1 8 に記載の低排出量ディーゼル潤滑剤組成物。

10

【請求項 2 5】

硫黄含有量が 0. 0 5 質量%乃至 0. 1 5 質量%の範囲にある請求項 2 4 に記載の低排出量ディーゼル潤滑剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、潤滑剤成分に過敏な排気ガス後処理装置を備えた低排出量（低エミッション）ディーゼルエンジン用のエンジン潤滑剤に関するものである。この種の後処理装置の中には、燃料や潤滑剤の成分に過敏なものがあることが知られている。これら後処理装置の耐久性を確実にするために、低レベルの灰分、硫黄およびリンを特徴とする潤滑剤が開発されている。灰分、硫黄およびリンは、清浄剤やジチオリン酸亜鉛など多数の従来の潤滑添加剤中に存在している。最大灰分、硫黄及びリンレベルの要求条件を満たすべく、新規な成分および成分の組合せを使用して本発明の低排出量ディーゼル潤滑剤（「L E D L」）を開発した。

20

【0 0 0 2】

公知の L E D L は、最大灰分、硫黄及びリンレベルの要求条件を満たすものの、最小の防食性要求条件を満たすことができないでいる。本発明に記載する新規な L E D L 添加剤配合物は、腐食問題を解決しながら、一方、他の領域でも良好な性能を維持するものである。配合物は、1 種、2 種、3 種又は 4 種基油原料、またはそれらの組合せとブレンドした完成油に使用することができる。この配合物を使用した完成油は、粘度調整剤、流動点降下剤、および溶解度のために添加される任意のエステルを含んでいても、含んでいなくてもよい。

30

【背景技術】

【0 0 0 3】

これまで、潤滑油組成物中の硫黄の量を低減するために努力が払われてきた。

【0 0 0 4】

例えば、特許文献 1 には、（a）0. 5－3 質量%の第一級ジチオリン酸亜鉛、（b）1. 2－4 質量%のアルカリ土類金属型清浄分散剤、（c）1. 5－1 0 質量%のビス型アルケニルコハク酸イミド又はその誘導体、（d）0. 3－3 質量%のリン酸エステルのアミン塩、（e）0. 0 5－5 質量%の一種以上の硫黄化合物、および（f）0. 1 重量%以下の硫黄を有する基油を含有するギヤ油が教示されている。

40

【0 0 0 5】

潤滑油組成物中の硫黄分を更に低減するために、硫黄を含まない清浄剤を用いることができる。炭化水素フェネートおよび炭化水素サリチレートの製造については硫黄を含むものも含まないものも両方とも、当該分野ではよく知られている。

【0 0 0 6】

特許文献 2 には、高塩基度アルカリ土類金属の硫化アルキルフェネートを基材とする清浄分散添加剤の製造が開示されている。これら添加剤は、アルキルフェノールの硫化、硫化アルキルフェノールのアルカリ土類金属塩基を用いた中和、次いで硫化アルキルフェネ

50

ート中に分散したアルカリ土類金属塩基の炭酸塩化による過アルカリ化によって製造される。

【0007】

特許文献3には、硫化カルシウムアルキルサリチレート基材とする清浄添加剤が開示されている。これら添加剤は、カリウムアルキルフェネートのカルボキシル化、塩化カルシウムによる交換、次いで石灰、カルボン酸およびアルキレングリコール又はアルキレングリコールのアルキルエーテルの存在下で、硫黄を用いて得られるカルシウムアルキルサリチレートの硫化によって製造される。

【0008】

特許文献4には、アルキルフェネートとアルキルサリチレートを基材とする過アルカリ化清浄分散添加剤が開示されている。これら添加剤は、酸と溶媒の存在下でアルカリ土類金属塩基を用いたアルキルフェノールの中和、溶媒の蒸留、カルボキシル化、グリコールと溶媒の存在下で硫黄およびアルカリ土類金属塩基による硫化および過アルカリ化、続いて炭酸塩化および濾過によって製造される。

【0009】

特許文献5には、特に新鮮な油中での泡立ち、混合性および分散性に関連した試験、および加水分解に対する安定性の試験において、アルキルフェネート／アルキルサリチレート添加剤の性能を実質的に改善することができる方法が開示されている。この方法は、カルボン酸の存在下で線状及び分枝鎖アルキルフェノール混合物のアルカリ土類金属塩基を用いた中和、アルキルフェネートの二酸化炭素の作用によるカルボキシル化、続いて硫化および過アルカリ化、次いで炭酸塩化、蒸留、濾過および大気中での脱気からなる。

【0010】

特許文献6には、アルカリ土類金属塩の混合物（アルキルフェネート／アルキルサリチレート）と未反応アルキルフェノールとからなる、未硫化のアルカリ金属を含まない清浄分散添加剤が開示されている。この添加剤は、酸化防止性、高温堆積物抑制および黒スラッジ抑制を改善する。

【0011】

特許文献7及び特許文献8には、40%乃至60%のアルキルフェノール、10%乃至40%のアルカリ土類アルキルフェネート、および20%乃至40%のアルカリ土類単芳香環アルキルサリチレートを有する、未硫化のアルカリ金属を含まない清浄分散剤組成物が教示されている。この組成物は、単環アルキルサリチレートと二芳香環アルキルサリチレートのモル比が少なくとも8：1である限り、アルカリ土類二芳香環アルキルサリチレートを含んでいてもよい。この組成物は、アルキルフェノールの中和、得られたアルキルフェネートのカルボキシル化、およびカルボキシル化工程の生成物の濾過を含む三段法によって製造することができる。この方法により製造された清浄分散剤は、エンジン潤滑油組成物に使用して、酸化防止性、高温堆積物抑制および黒スラッジ抑制を改善することができる。

【0012】

【特許文献1】特開平11-181463号公報

【特許文献2】米国特許第3036971号明細書

【特許文献3】仏国特許第1563557号明細書

【特許文献4】仏国特許出願第2625220号明細書

【特許文献5】米国特許第5808145号明細書

【特許文献6】欧州特許出願公開第0933417号明細書

【特許文献7】米国特許第6162770号明細書

【特許文献8】米国特許第6262001号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

優れた耐腐食性能を持つ低硫黄、灰分及びリン潤滑剤を見つけることが望まれている。

10

20

30

40

50

本発明のLEDLは、優れた腐食性能を持つ低硫黄、灰分及びリン潤滑剤である。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明は、低レベルの灰分、硫黄およびリンを含む、新規な低排出量ディーゼル潤滑剤、またはLEDLを提供するものである。好ましくは、該LEDLはまた、アルカリ土類金属塩の混合物（アルキルフェネート／アルキルサリチレート）と添加量を減らした未反応炭化水素フェノールとからなる、未硫化のカルボキシレート含有ヒドロキシ芳香族界面活性剤を基材とする清浄分散添加剤も含有する。また、本発明は、それを含む添加剤パッケージ、濃縮物および完成油組成物にも関する。最も好ましくは、本発明は、該炭化水素サリチレートが主として単芳香環炭化水素サリチレートである該LEDLに関する。

10

【0015】

好ましい態様では、本発明は、潤滑油用の未硫化カルボキシレート含有ヒドロキシ芳香族界面活性剤を基材とする清浄分散添加剤であって、アルカリ土類金属塩の混合物（アルキルフェネート／アルキルサリチレート）と添加量を減らした未反応炭化水素フェノールとからなる添加剤を含む新規なLEDL、並びにそれを含む添加剤パッケージ、濃縮物および完成油組成物に関する。特に、好ましい態様では、該炭化水素サリチレートが、主として単芳香環炭化水素サリチレートである該混合物を含む該未硫化カルボキシレート含有添加剤を含むLEDLに関する。この添加剤は、潤滑油の酸化防止性、高温堆積物抑制、BN保持、腐食抑制および黒色スラッジ抑制を改善する。また、本発明は一部では、新規な該LEDLの製造方法および使用方法にも関する。

20

【0016】

本発明のLEDLは、例えば次のような組成を有することができる：主要量の潤滑粘度の基油；40重量パーセント（「重量%」）以下の遊離炭化水素フェノール（遊離ヒドロカルビルフェノール）を含む、ヒドロキシ芳香族界面活性剤を基材とする清浄分散添加剤（ヒドロキシ芳香族界面活性剤系清浄分散添加剤）；分散剤；摩耗防止剤；並びに約0重量%乃至約1.2重量%の灰分（ASTM D874で測定）；約0.1重量%乃至約0.5重量%の硫黄；および約0.02重量%乃至約0.1重量%のリン。好ましくは、本発明のLEDLは、主要量の潤滑粘度の基油、および約0.4重量%乃至約1.0重量%の灰分；約0.05重量%乃至約0.3重量%の硫黄；および約0.02重量%乃至約0.08重量%のリンを含有する。より好ましくは、該LEDLは、主要量の潤滑粘度の基油、および1.0重量%以下の灰分；0.3重量%以下の硫黄；および0.08重量%以下のリンを含有する。最も好ましくは、該LEDLは、主要量の潤滑粘度の基油、および約0.4重量%乃至約1.0重量%の灰分；約0.05重量%乃至約0.15重量%の硫黄；および約0.02重量%乃至約0.08重量%のリンを含有する。

30

【0017】

ある態様では、LEDLは腐食防止剤も含有する。好ましい態様では、ヒドロキシ芳香族界面活性剤を基材とする清浄分散添加剤は未硫化である。該添加剤は、カルボキシレート含有添加剤であることが好ましい。より好ましくは、該添加剤は、10乃至50%のアルカリ土類金属炭化水素フェネート、15乃至60%のアルカリ土類金属単芳香環炭化水素サリチレート、および0%乃至50%の有機希釈剤を含む。

40

【0018】

好ましい態様では、LEDLは、主要量の潤滑粘度の基油、および約0重量%乃至約1.2重量%の灰分、約0.1重量%乃至約0.5重量%の硫黄、約0.02重量%乃至約0.1重量%のリン、並びに約1.8重量%乃至約5.5重量%の未硫化のカルボキシレート含有ヒドロキシ芳香族界面活性剤を基材とする清浄分散添加剤を含有し、そして該添加剤は、（a）40%以下の炭化水素フェノール、（b）10乃至50%のアルカリ土類金属炭化水素フェネート、（c）15乃至60%のアルカリ土類金属単芳香環炭化水素サリチレート、および（d）0%乃至50%の有機希釈剤からなる。

【0019】

別の態様では、該LEDLは更に、約1.0重量%乃至約4.0重量%のホウ酸化分散

50

剤、約0.2重量%乃至約1.1重量%の摩耗防止剤、および約0重量%乃至約0.5重量%の腐食防止剤を含有する。より好ましくは、該分散剤はコハク酸イミドであり、該摩耗防止剤はジチオリン酸亜鉛であり、そして該腐食防止剤は中和テレフタル酸である。最も好ましくは、該LEDLはまた、約3.0重量%乃至約8.0重量%の非ホウ酸化分散剤、約0.6重量%乃至約1.4重量%のカルシウムスルホネート、約0.1重量%乃至約0.5重量%のモリブデン酸化防止剤、約0重量%乃至約1.0重量%のフェノール系酸化防止剤、約0.1重量%乃至約1.0重量%のアミン系酸化防止剤、約0重量%乃至約6.0重量%の分散剤オレフィン共重合体、および約0乃至約25ppmの消泡剤も含有する。

【0020】

本発明のLEDLは、硫黄含有清浄剤を含まないことが好ましい。

【0021】

ある態様では、ヒドロキシー芳香族界面活性剤を基材とする清浄分散添加剤は、0乃至35%の遊離炭化水素フェノール、好ましくは0乃至30%の遊離炭化水素フェノール、より好ましくは0乃至20%の遊離炭化水素フェノール、最も好ましくは0乃至15%の遊離炭化水素フェノールを含む。

【0022】

本発明のLEDLは有利には、主要量の潤滑粘度の基油、および約0.4重量%乃至約1.0重量%の灰分、約0.2重量%乃至約0.4重量%の硫黄、約0.04重量%乃至約0.08重量%のリン、並びに約2.7重量%乃至約5.5重量%の未硫化カルボキシレート含有添加剤を含有し、そして該添加剤は、(a)40%以下の炭化水素フェノール、(b)10乃至50%のアルカリ土類金属炭化水素フェネート、(c)15乃至60%のアルカリ土類金属単芳香環炭化水素サリチレート、および(d)0%乃至50%の有機希釈剤からなる。該LEDLは更に、約1.0重量%乃至約4.0重量%のホウ酸化分散剤、および約0重量%乃至約0.5重量%の腐食防止剤を含有することができる。最も好ましくは、該LEDLは、約3.0重量%乃至約8.0重量%の非ホウ酸化分散剤、約0.6重量%乃至約1.4重量%のカルシウムスルホネート、約0.2重量%乃至約1.1重量%のジチオリン酸亜鉛、約0.1重量%乃至約0.5重量%のモリブデン酸化防止剤、約0重量%乃至約1.0重量%のフェノール系酸化防止剤、約0.1重量%乃至約1.0重量%のアミン系酸化防止剤、約0重量%乃至約6.0重量%の分散剤オレフィン共重合体、および約0乃至約25ppmの消泡剤も含有する。該LEDLの硫黄分は約0.1重量%乃至約0.3重量%であることが好ましい。

【0023】

また、本発明は、主要量の潤滑粘度の基油；分散剤；摩耗防止剤；および次の工程からなる方法により製造された、有効腐食防止量の未硫化カルボキシレート含有ヒドロキシー芳香族界面活性剤を基材とする清浄分散添加剤を含有するLEDL組成物を提供する：(a)炭化水素フェノールをアルカリ土類塩基を用いて促進剤の存在下で中和して、炭化水素フェネートを生成させること；(b)工程(a)で得られた炭化水素フェネートを二酸化炭素を用いて、少なくとも20モル%の出発炭化水素フェノールを炭化水素サリチレートに変換するのに十分なカルボキシル化条件下で、カルボキシル化すること；そして(c)工程(b)で生成した生成物から少なくとも約10%の出発炭化水素フェノールを分離して、該添加剤を生成させること、ただし、該組成物は次のものを含む：約0重量%乃至約1.2重量%の灰分；約0.1重量%乃至約0.5重量%の硫黄；および約0.02重量%乃至約0.1重量%のリン。

【0024】

該促進剤は、少なくとも一種の炭素原子1乃至4個を含むカルボン酸からなり、そして該中和工程を、アルカリ塩基の不在下で、ジアルコールの不在下で、およびモノアルコールの不在下で行うことが好ましい。中和工程の後には、中和工程で生成した炭化水素フェネートのカルボキシル化、そしてカルボキシル化工程の生成物からの出発炭化水素フェノールの分離が続く。

10

20

30

40

50

【0025】

未硫化カルボキシレート含有ヒドロキシー芳香族界面活性剤を基材とする清浄分散添加剤の上記の製造において、炭化水素フェノールは線状及び／又は分枝鎖の炭化水素成分を含んでいてもよい。例えば、炭化水素フェノールは、完全に線状炭化水素フェノールから構成されていてもよいし、完全に分枝鎖炭化水素フェノールから構成されていてもよいし、あるいは両者の混合物から構成されていてもよい。好ましくは、炭化水素フェノールは、85%までの線状炭化水素フェノールを、分枝鎖炭化水素基が少なくとも9個の炭素原子を含む分枝鎖炭化水素フェノール少なくとも15%との混合で含む。より好ましくは、炭化水素フェノールは、35%乃至85%の線状炭化水素フェノールを15%乃至65%の分枝鎖炭化水素フェノールとの混合で含む、分枝鎖対線状アルキルフェノールの比は重量である。線状炭化水素基は、12乃至40個の炭素原子を含むことが好ましく、より好ましくは18乃至30個の炭素原子を含み、そして分枝鎖炭化水素フェノールが存在するならば、分枝鎖炭化水素基は少なくとも9個の炭素原子を含み、好ましくは9乃至24個の炭素原子、より好ましくは10乃至15個の炭素原子を含む。

10

【0026】

アルカリ土類塩基は、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化マグネシウムおよびそれらの混合物からなる群より選ばれることが好ましい。

【0027】

カルボン酸は、ギ酸と酢酸の混合物であることが好ましく、より好ましくはギ酸と酢酸の重量で50/50混合物である。

20

【0028】

中和工程は、少なくとも200℃の温度で行うことが好ましく、より好ましくは少なくとも215℃である。反応の水を除去するために、水と共沸物を形成しうる如何なる溶媒も存在させないで圧力を徐々に大気圧より低くする。使用する試薬の量は、下記のモル比に対応することが好ましい：

(1) アルカリ土類塩基／炭化水素フェノールが0.2：1乃至0.7：1、より好ましくは0.3：1乃至0.5：1、および

(2) カルボン酸／炭化水素フェノールが0.01：1乃至0.5：1、より好ましくは0.03：1乃至0.15：1。

【0029】

30

ある態様では、中和工程を、少なくとも240℃の温度で、そして徐々に圧力を大気圧より低くして240℃で7000Pa（70ミリバール）以下の圧力に達するようにして行う。中和工程で得られた炭化水素フェネートは、二酸化炭素を用いてカルボキシル化条件下で、少なくとも20モル%の出発炭化水素フェノールを炭化水素サリチレートに変換するためにカルボキシル化する。好ましくは、少なくとも22モル%の出発炭化水素フェノールを変換し、そしてこの変換は180℃乃至240℃の温度で、大気圧より上で 1.5×10^5 Pa（15バール）までの範囲内の圧力で、1乃至8時間かけて起こる。

【0030】

より好ましくは、出発炭化水素フェノールはアルキルフェノールであり、そして少なくとも25モル%の出発アルキルフェノールを、二酸化炭素を用いて200℃に等しいかそれより高い温度で、 4×10^5 Pa（4バール）の圧力で、アルキルサリチレートに変換する。

40

【0031】

カルボキシル化工程で生成した炭化水素サリチレートは、単芳香環炭化水素サリチレートと二芳香環炭化水素サリチレートの両方を含む。単芳香環炭化水素サリチレートと二芳香環炭化水素サリチレートのモル比は、少なくとも8：1であることが好ましい。

【0032】

次いで、カルボキシル化工程で生成した如何なる沈降物であれ除去するために、カルボキシル化工程の生成物を濾過することが好ましい。

【0033】

50

次に、カルボキシル化工程の生成物を、分離工程、例えば溶媒抽出、蒸留および薄膜濾過等にかけて、カルボキシル化工程の生成物から少なくとも約10%の出発炭化水素フェノールを分離する。好ましくは、少なくとも約30%乃至55%までの出発炭化水素フェノールを分離する。より好ましくは、少なくとも約45%乃至50%の出発炭化水素フェノールをカルボキシル化工程の生成物から分離する。

【0034】

ひとたび出発炭化水素フェノールがカルボキシル化工程の生成物から分離されれば、該炭化水素フェノールは有利には、再生利用して本発明の方法または他の任意の方法において出発物質として使用することができる。

【0035】

分離工程は、蒸留により行うことが好ましく、より好ましくは落下フィルム型蒸留または短路型蒸留により、最も好ましくは、拭い取りフィルム型蒸発器蒸留により行う。該蒸留は、約150℃乃至約250℃の温度および約0.1乃至約4ミリバールの圧力で行い、より好ましくは約190℃乃至約230℃および約0.5乃至約3ミリバールで、最も好ましくは約195乃至約225℃および約1乃至約2ミリバールの圧力で行う。

【0036】

本発明のLEDL組成物への添加に先立って、有利には、未硫化カルボキシレート含有ヒドロキシ芳香族界面活性剤を基材とする清浄分散添加剤を、有効粘度改善量の有機希釈剤とブレンドすることができる。好ましくは、該希釈剤が約10重量%乃至約80重量%のブレンド生成物を構成するように、十分な量の希釈剤を添加する。より好ましくは、該希釈剤が約20重量%乃至約50重量%のブレンド生成物を構成するように、十分な量の希釈剤を添加する。好適な希釈剤としては、1種または2種の基油、例えば100N基油；有機溶剤、例えばペンタン、ヘプタン、ベンゼンおよびトルエン等；および他の好適な有機化合物、例えば本発明の蒸留工程で有利に再生利用できる炭化水素フェノールを挙げることができる。

【0037】

上記の方法により製造された未硫化カルボキシレート含有ヒドロキシ芳香族界面活性剤を基材とする清浄分散添加剤は、以下の組成を有する：

- (a) 40%未満の炭化水素フェノール、
- (b) 10%乃至50%のアルカリ土類金属炭化水素フェネート、
- (c) 15%乃至60%のアルカリ土類金属単芳香環炭化水素サリチレート、および
- (d) 0%乃至50%の有機希釈剤。

【0038】

該未硫化カルボキシレート含有ヒドロキシ芳香族界面活性剤を基材とする清浄分散添加剤は、アルカリ土類金属二芳香環炭化水素サリチレートも含んでいてもよいが、単芳香環炭化水素サリチレートと二芳香環炭化水素サリチレートのモル比は少なくとも8：1である。

【0039】

本発明のLEDLは、主要量の潤滑油、ヒドロキシ芳香族界面活性剤を基材とする清浄分散添加剤、および好ましくは少なくとも一種の他の添加剤を含むエンジン潤滑油組成物として使用することができる。使用することができる他の添加剤の例としては、金属含有清浄剤；無灰分散剤；エチレンカーボネート処理した分散剤を含むホウ酸化及び非ホウ酸化分散剤；低過塩基性（「LOB」）、中過塩基性（「MOB」）、高過塩基性（「HOB」）および超高過塩基性（「HHOB」）カルシウムスルホネート；酸化防止剤、さび止め添加剤、抗乳化剤、極圧剤、摩擦緩和剤、多機能添加剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、および消泡剤を挙げることができる。

【発明の効果】

【0040】

自動車用途においては、潤滑油に本発明のLEDL組成物を有効量で添加することにより、潤滑油の高温堆積物抑制性能、腐食抑制および酸化防止性能を改善することができる

10

20

30

40

50

。従って、任意の内燃機関に本発明のLEDLを接触させることにより、該機関の防食性を改善することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0041】

最も広い観点では、本発明は、低レベルの灰分、硫黄およびリンを含むLEDL組成物を提供する。有利には、該LEDLは、炭化水素フェノール、アルカリ土類金属炭化水素フェネートおよびアルカリ土類金属単芳香環炭化水素サリチレートからなり、BN保持、腐食性能、内部酸化、高温堆積物抑制、黒スラッジ抑制、熱酸化安定性および潤滑油の他の性状を改善するのに有用な、未硫化カルボキシレート含有ヒドロキシー芳香族界面活性剤を基材とする清浄分散添加剤を含有することができる。

10

【0042】

本発明について更に詳細に述べる前に、以下の用語について定義する：

【0043】

[定義]

以下の用語は、本明細書で使用する時、特に断わらない限りは、下記の意味を有する：

【0044】

「炭化水素基」は、アルキル基、またはアルケニル基を意味する。

【0045】

「金属」は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、またはそれらの混合物を意味する。

20

【0046】

「アルカリ土類金属」は、カルシウム、バリウム、マグネシウム、ストロンチウム、またはそれらの混合物を意味する。

【0047】

「サリチレート」は、サリチル酸の金属塩を意味する。

【0048】

「アルカリ土類金属単芳香環炭化水素サリチレート」は、各アルカリ土類金属塩基カチオン当り炭化水素サリチル酸アニオンが1個だけ存在する、炭化水素サリチル酸のアルカリ土類金属塩を意味する。

【0049】

「アルカリ土類金属単芳香環アルキルサリチレート」は、炭化水素基がアルキル基であるアルカリ土類金属単芳香環炭化水素サリチレートを意味する。

30

【0050】

「アルカリ土類金属二芳香環炭化水素サリチレート」は、各アルカリ土類金属塩基カチオン当り炭化水素サリチル酸アニオンが2個存在する、炭化水素サリチル酸のアルカリ土類金属塩を意味する。

【0051】

「アルカリ土類金属二芳香環アルキルサリチレート」は、炭化水素基がアルキル基であるアルカリ土類金属二芳香環炭化水素サリチレートを意味する。

【0052】

「炭化水素フェノール」は、1個以上の炭化水素置換基を持つフェノールを意味し、少なくとも1個の炭化水素置換基は、フェノールに油溶性を付与するのに十分な数の炭素原子を含む。

40

【0053】

「アルキルフェノール」は、1個以上のアルキル置換基を持つフェノールを意味し、少なくとも1個のアルキル置換基は、フェノールに油溶性を付与するのに十分な数の炭素原子を含む。

【0054】

「フェネート」は、フェノールの金属塩を意味する。

【0055】

50

「炭化水素フェネート」は、炭化水素フェノール（ヒドロカルビルフェノール）の金属塩を意味する。

【0056】

「アルカリ土類金属炭化水素フェネート」は、炭化水素フェノールのアルカリ土類金属塩を意味する。

【0057】

「アルカリ土類金属アルキルフェネート」は、アルキルフェノールのアルカリ土類金属塩を意味する。

【0058】

「フェネートステアレート」は、ステアリン酸またはその無水物又は塩で処理したフェネートを意味する。

10

【0059】

「長鎖カルボン酸」は、平均炭素原子数が13～28のアルキル基を持つカルボン酸を意味する。アルキル基は線状、分枝鎖またはそれらの混合物であってもよい。

【0060】

「カルボキシステアレート」は、長鎖カルボン酸、その無水物又は塩で処理したアルカリ土類金属単芳香環炭化水素サリチレートを意味する。

【0061】

「主要量」は、少なくとも約40重量%を意味する。

【0062】

「未硫化」は、硫黄を0.1重量%以下で含んでもよいことを意味する。

20

【0063】

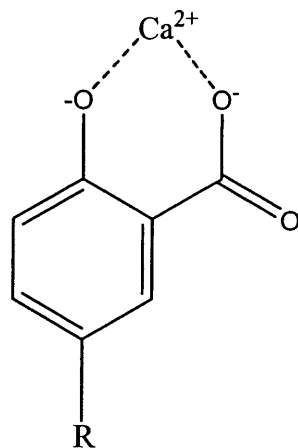
「塩基価」または「BN」は、試料1グラムにおけるKOHのミリグラムと等価な塩基の量を意味する。よって、BN価が高いほど生成物のアルカリ性が強く、従って保有するアルカリ度が大きいことを反映している。試料のBNは、ASTM試験番号D2896またはその他任意の同等の方法により決定することができる。

【0064】

特に断わらない限り、パーセントは全て重量パーセントである。

【0065】

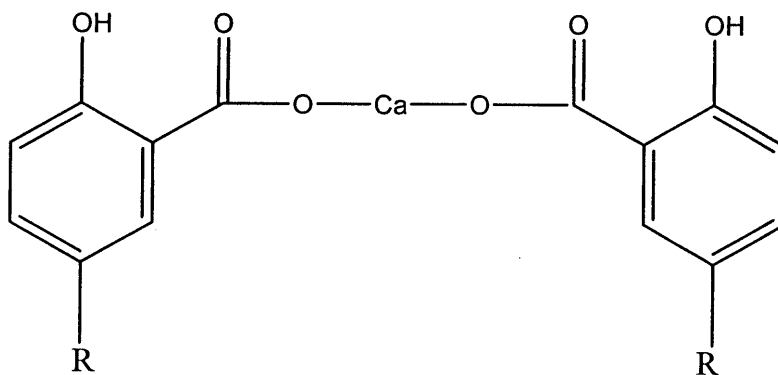
【化 1】



10

単芳香環炭化水素サリチレート

20



30

二芳香環炭化水素サリチレート

【0066】

〔未硫化カルボキシレート含有ヒドロキシ芳香族界面活性剤を基材とする清浄分散添加剤の製造〕

A) 中和工程

まず最初の工程では、炭化水素フェノールを促進剤の存在下で中和する。ある態様において、アルカリ土類金属塩基を用いて少なくとも一種の $C_1 \sim C_4$ カルボン酸の存在下で、該炭化水素フェノールを中和する。この反応は、アルカリ塩基の不在下で、かつジアルコ

40

【0067】

炭化水素フェノールは、100%までの線状炭化水素基、100%までの分枝鎖炭化水素基、あるいは線状と分枝鎖両方の炭化水素基を含んでもよい。線状炭化水素基は、存在するとすればアルキルであることが好ましく、そして線状アルキル基は炭素原子12乃至40個を含むことが好ましく、より好ましくは炭素原子18乃至30個を含む。分枝鎖炭化水素基は、存在するとすればアルキルであることが好ましく、そして炭素原子少なくとも9個を含み、好ましくは炭素原子9乃至24個、より好ましくは炭素原子10乃至15個を含む。ある態様では、炭化水素フェノールは、85%までの線状炭化水素フェノール（好ましくは、少なくとも35%の線状炭化水素フェノール）を、少なくとも15%

50

の分枝鎖炭化水素フェノールとの混合で含む。

【0068】

少なくとも35%の長鎖線状アルキルフェノール（炭素原子数18～30）を含むアルキルフェノールの使用は特に魅力がある、というのは、長い線状アルキル鎖が潤滑油中での添加剤の混合性や溶解性を促すからである。しかしながら、アルキルフェノール中に比較的重質な線状アルキル基が存在することは、後者を分枝鎖アルキルフェノールよりも反応しにくくし、よって、アルカリ土類金属塩基で中和をもたらしのにずっと厳しい反応条件を使用する必要がある。

【0069】

分枝鎖アルキルフェノールは、フェノールを分枝鎖オレフィン、一般にはプロピレンから発生するオレフィンと反応させることにより得ることができる。それらは一置換異性体の混合物からなり、置換基の大多数はパラ位にあり、極僅かにオルト位にあり、そしてメタ位には殆ど無い。フェノール機能に実質的に立体障害が無いことになるので、そのことはアルカリ土類金属塩基に対して相対的に反応しやすくする。

【0070】

一方、線状アルキルフェノールは、フェノールを線状オレフィン、一般にはエチレンから発生するオレフィンと反応させることにより得ることができる。それらは一置換異性体の混合物からなり、線状アルキル置換基のオルト、パラおよびメタ位の割合はもっと均一に分布している。相当な立体障害のために、ずっと近接した一般に重質なアルキル置換基の存在のためにフェノール機能が利用し難くなるので、このことはアルカリ土類金属塩基に対して反応しにくくする。勿論、パラ置換基の量を増加させ、その結果アルカリ土類金属塩基に対する相対的な反応性を高める何等かの分枝を持つアルキル置換基を、線状アルキルフェノールが含んでいてもよい。

【0071】

この工程を行うのに使用することができるアルカリ土類金属塩基としては、カルシウム、マグネシウム、バリウムまたはストロンチウムの酸化物又は水酸化物を挙げることができる。特に酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化マグネシウムおよびそれらの混合物である。ある態様では、消石灰（水酸化カルシウム）が好ましい。

【0072】

この工程で使用される促進剤は、中和を増大させる物質であれば如何なるものであってもよい。例えば、促進剤は多価アルコール、ジアルコール、モノアルコール、エチレングリコールまたは任意のカルボン酸であってもよい。好ましくは、カルボン酸を使用する。より好ましくは、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸および酪酸を含む $C_1 \sim C_4$ カルボン酸をこの工程では使用し、単独で用いても混合物で用いてもよい。酸の混合物を使用することが好ましく、最も好ましくはギ酸／酢酸混合物である。ギ酸／酢酸のモル比は、0.2：1乃至100：1であるべきで、好ましくは0.5：1と4：1の間、そして最も好ましくは1：1である。カルボン酸は、アルカリ土類金属塩基が無機試薬から有機試薬に移動するのを助長する、移動剤として作用する。

【0073】

中和操作は、少なくとも200℃で行い、好ましくは少なくとも215℃、そしてより好ましくは少なくとも240℃で行う。圧力は、反応の水を留去するために徐々に大気圧より低くする。従って、水と共沸物を形成しうる如何なる溶媒も存在させないで中和を行うべきである。好ましくは、圧力を7000 Pa（70ミリバール）以下まで下げる。

【0074】

使用される試薬の量は、下記のモル比に対応するべきである：

（1）アルカリ土類塩基／炭化水素フェノールが0.2：1乃至0.7：1、好ましくは0.3：1乃至0.5：1、および

（2）カルボン酸／炭化水素フェノールが0.01：1乃至0.5：1、好ましくは0.03：1乃至0.15：1。

【0075】

この中和工程の最後に、得られた炭化水素フェネートを少なくとも215℃の温度で、そして5000と10⁵Paの間（0.05と1.0バールの間）の絶対圧で、15時間を越えない期間維持することが好ましい。より好ましくは、この中和工程の最後に得られた炭化水素フェネートを、10000と20000Paの間（0.1と0.2バールの間）の絶対圧で2乃至6時間維持する。

【0076】

十分に高い温度で操作を行い、反応器の圧力を徐々に大気圧より低くするならば、この反応中に生成する水と共沸物を形成する溶媒を添加する必要無しに、中和反応は行われる。

【0077】

10

B) カルボキシル化工程

カルボキシル化工程は、先の中和工程で発生した反応媒体に二酸化炭素を単に吹き込むことにより行い、そして少なくとも20モル%の出発炭化水素フェノールを炭化水素サリチレートに変換する（電位差計での定量によりサリチル酸として測定）まで続ける。生成するアルキルサリチレートの如何なる脱カルボキシルも避けるために、加圧下で行わなければならない。

【0078】

好ましくは、二酸化炭素を用いて180℃と240℃の間の温度で、大気圧より上で15×10⁵Pa（15バール）までの範囲内の圧力で、1乃至8時間かけて、少なくとも22モル%の出発炭化水素フェノールを炭化水素サリチレートに変換する。

20

【0079】

一つの変形によれば、二酸化炭素を用いて200℃に等しいかそれより高い温度で、4×10⁵Pa（4バール）の圧力で、少なくとも25モル%の出発炭化水素フェノールを炭化水素サリチレートに変換する。

【0080】

C) 濾過工程

カルボキシル化工程の生成物を有利には濾過してもよい。濾過工程の目的は、以前の工程の間に生成した可能性があり、そして潤滑油循環路に取り付けられたフィルタの目詰りを引き起こしうる沈降物、特に結晶性カルシウムカーボネートを除去することにある。

【0081】

30

D) 分離工程

カルボキシル化工程の生成物から、少なくとも10モル%の出発炭化水素フェノールを分離する。蒸留を用いて分離を遂行することが好ましい。より好ましくは蒸留は、拭い取り（あるいは擦り付け）フィルム型蒸発器内で約150℃乃至約250℃の温度で、そして約0.1乃至約4ミリバールの圧力で行い、より好ましくは約190℃乃至約230℃、約0.5乃至約3ミリバールで、最も好ましくは約195℃乃至約225℃、約1乃至約2ミリバールの圧力で行う。少なくとも10モル%の出発炭化水素フェノールを分離する。より好ましくは、少なくとも30モル%の出発炭化水素フェノールを分離する。最も好ましくは、55モル%までの出発炭化水素フェノールを分離する。分離した炭化水素フェノールはその後、再生利用して新規な方法または他の任意の方法において出発物質として使用することができる。

40

【0082】

[未硫化カルボキシレート含有ヒドロキシー芳香族界面活性剤を基材とする清浄分散添加剤]

上記の方法により生成した、未硫化カルボキシレート含有ヒドロキシー芳香族界面活性剤を基材とする清浄分散添加剤の特徴は、他の経路で製造されたものよりもずっと多くのアルカリ土類金属単芳香環炭化水素サリチレートと少ない炭化水素フェノールを含む、その興味深い組成にある。炭化水素基がアルキル基である場合には、未硫化カルボキシレート含有添加剤は、下記の組成を有する：

(a) 40%以下のアルキルフェノール、

50

(b) 10%乃至50%のアルカリ土類金属アルキルフェネート、および

(c) 15%乃至60%のアルカリ土類金属単芳香環アルキルサリチレート。

【0083】

他の方法で製造されたアルカリ土類金属アルキルサリチレートと違って、この未硫化カルボキシレート含有添加剤の組成の特徴は、アルカリ土類金属二芳香環アルキルサリチレートを少量しか含まないことにある。単芳香環アルキルサリチレートと二芳香環アルキルサリチレートのモル比は、少なくとも8:1である。

【0084】

[赤外分光法による生成物の特徴]

本発明に用いられる未硫化カルボキシレート含有ヒドロキシ芳香族界面活性剤を基材とする清浄分散添加剤を特徴付けるために、芳香環面外のC-H変角振動を使用した。

10

【0085】

芳香環の赤外スペクトルは、 $675-870\text{ cm}^{-1}$ 領域に強い面外C-H変角振動の透過率バンドを示し、正確な振動数は置換基の数と位置に依存する。オルト二置換化合物では、透過率バンドは $735-770\text{ cm}^{-1}$ に生じる。パラ二置換化合物では、透過率バンドは $810-840\text{ cm}^{-1}$ に生じる。

【0086】

本発明に関連する参照化学構造の赤外スペクトルは、面外C-H変角振動の透過率バンドが、オルトアルキルフェノールでは $750 \pm 3\text{ cm}^{-1}$ 、サリチル酸では $760 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ 、そしてパラアルキルフェノールでは $832 \pm 3\text{ cm}^{-1}$ に生じることを示している。

20

【0087】

当該分野で知られているアルカリ土類アルキルフェネートは、赤外面外C-H変角振動の透過率バンドが $750 \pm 3\text{ cm}^{-1}$ と $832 \pm 3\text{ cm}^{-1}$ にある。当該分野で知られているアルカリ土類アルキルサリチレートは、赤外面外C-H変角振動の透過率バンドが $763 \pm 3\text{ cm}^{-1}$ と $832 \pm 3\text{ cm}^{-1}$ にある。

【0088】

本発明に用いられる未硫化カルボキシレート含有ヒドロキシ芳香族界面活性剤を基材とする清浄分散添加剤は、アルキルサリチレートが存在する別の証拠はあっても、基本的に $763 \pm 3\text{ cm}^{-1}$ に面外C-H変角振動を示さない。この際立った特徴については十分に解明されていない。しかしながら、単芳香環アルキルサリチレートの特別な構造がこの面外C-H変角振動をどうにかして妨げている、という仮説を立てることができる。この構造では、カルボン酸機能は環状構造に携わっていて、よって芳香環付近では立体障害の増大を生じて、隣接する水素原子の自由な動きを制限しているのかもしれない。この仮説は、酸性にした生成物（カルボン酸機能はもはや環状構造に携わっていない、よって回転できる）の赤外スペクトルが、 $763 \pm 3\text{ cm}^{-1}$ に面外C-H透過率バンドを持つという事実によって支持される。

30

【0089】

従って、本発明に用いられる未硫化カルボキシレート含有ヒドロキシ芳香族界面活性剤を基材とする清浄分散添加剤の特徴は、約 $763 \pm 3\text{ cm}^{-1}$ の面外C-H変角振動と $832 \pm 3\text{ cm}^{-1}$ の面外C-H変角振動との赤外透過率バンドの比が、0.1:1以下であることにある。

40

【0090】

上記の方法により生成した未硫化カルボキシレート含有ヒドロキシ芳香族界面活性剤を基材とする清浄分散添加剤は、LEDLの低硫黄要求条件を満たしながら、一方で硫化していないにもかかわらず、硫化生成物よりも改善された高温堆積物抑制性能を与える。この添加剤は、アルカリ金属を含まないので、例えば船用エンジン油など、アルカリ金属の存在が有害な影響を及ぼすことが証明されている用途において、清浄分散剤として用いることができる。

【0091】

50

[ヒドロキシ芳香族界面活性剤を基材とする清浄分散添加剤]

ヒドロキシ芳香族界面活性剤を基材とする清浄分散添加剤については、当該分野ではよく知られている。そのような添加剤の例としては、フェネート、フェネートカルボキシレート、サリチレート、カルボキシステアレート、および上述した未硫化カルボキシレート含有添加剤を挙げることができる。

【0092】

[フェネートの製造]

本発明に使用することができるフェネートは一般に、フェネートの炭化水素置換基又は置換基群が好ましくは一種以上の分枝鎖又は非分枝鎖アルキル基である、炭化水素置換フェネートである。好適なアルキル基は炭素原子を4乃至50個、好ましくは9乃至28個含む。特に好適なアルキル基は、プロピレン四量体から誘導されたC₁₂基である。炭化水素置換フェネートは一般に硫化されている。

10

【0093】

本発明の一つの好ましい態様によれば、希釈油、グリコールおよびハロゲン化物イオンの存在下で、グリコールは沸点が150℃以上のアルコールとの混合物の状態が存在させて、硫化アルキルフェノールをアルカリ土類塩基で中和し、アルコール、グリコール、水および沈降物を除去し、反応媒体をハロゲン化物イオンの存在下でCO₂で炭酸塩化し、そして再度、アルコール、グリコール、水および沈降物を除去することによって、アルカリ土類金属の過塩基性硫化アルキルフェネートを製造する。

【0094】

別の好ましい態様では、下記の工程からなる方法により過塩基性硫化炭化水素フェネートを製造する：

20

(a) 硫化アルキルフェノールをアルカリ土類塩基を用いて、希釈油、グリコールおよびハロゲン化物イオンの存在下で、グリコールは沸点が150℃以上のアルコールとの混合物の状態が存在させて中和する、

(b) 媒体から、好ましくは蒸留によりアルコール、グリコールおよび水を除去する、

(c) 媒体から、好ましくは濾過により沈降物を除去する、

(d) 得られた媒体をハロゲン化物イオンの存在下でCO₂で炭酸塩化する、そして

(e) 媒体から、好ましくは蒸留により、アルコール、グリコールおよび水を除去する

。

30

【0095】

上記の方法に使用できるアルカリ土類塩基としては、バリウム、ストロンチウムおよびカルシウムの酸化物及び水酸化物を挙げることができ、特には石灰である。この方法に使用できる沸点が150℃以上のアルコールとしては、エチルヘキサノール、オキソアルコール、デシルアルコール、トリデシルアルコールなどのC₆~C₁₄のアルコール；2-ブトキシエタノール、2-ブトキシプロパノールなどのアルコキシアルコール；およびジブロピレングリコールのメチルエーテルを挙げることができる。この方法に使用できるアミンとしては、ポリアミノアルカン、好ましくはポリアミノエタン、特にはエチレンジアミン、およびアミノエーテル、特にはトリス（3-オキサー-6-アミノヘキシル）アミンを挙げることができる。この方法に使用できるグリコールとしては、アルキレングリコール、特にはエチレングリコールが挙げられる。この方法に用いられるハロゲン化物イオンは好ましくは、塩化アンモニウムあるいは塩化カルシウムや塩化亜鉛などの金属塩化物の形で加えることができるCl⁻イオンである。

40

【0096】

上記方法での使用に適した希釈油としては、ナフテン系油および混合油が挙げられ、好ましくはニュートラル100油などのパラフィン系油である。使用される希釈油の量は、最終生成物の油の量が最終生成物の約25重量%乃至約65重量%、好ましくは約30重量%乃至約50重量%を占めるような量である。

【0097】

以上に概説した方法については、米国特許第4514313号にもっと詳しく記載され

50

ていて、その内容も本出願の記載内容とする。

【0098】

[フェネートーカルボキシレートの製造]

本発明に使用することができるフェネートーカルボキシレートは一般に、フェネートの炭化水素置換基又は置換基群が好ましくは一種以上の分枝鎖又は非分枝鎖アルキル基である、炭化水素置換フェネートーカルボキシレートである。好適なアルキル基は炭素原子を4乃至50個、好ましくは9乃至28個含む。特に好適なアルキル基は、プロピレン四量体から誘導されるC₁₂基である。炭化水素置換フェネートーカルボキシレートは硫化されていてもよいし、あるいは硫化されていなくてもよい。

【0099】

過塩基性炭化水素フェネートーカルボキシレートは、過塩基化の前、間又は後に長鎖カルボン酸（好ましくは、ステアリン酸）、その無水物又は塩で処理した過塩基性炭化水素フェネートから製造する。その方法は、炭化水素フェネート、少なくとも一種の溶媒、金属水酸化物、金属塩化物水溶液、および炭素原子1乃至5個を含むアルキル多価アルコールの混合物を、過塩基化反応条件下で二酸化炭素と接触させることからなる。固体金属塩化物の代わりに金属塩化物水溶液を使用することは、生成物の粘度を低下させる。金属は、アルカリ土類金属であることが好ましく、最も好ましくはカルシウムである。アルキル多価アルコールは、エチレングリコールであることが好ましい。

【0100】

好ましい態様では、炭化水素フェネートを過塩基化し、そしてフェネートを（過塩基化の前、間又は後に）長鎖カルボン酸（好ましくは、ステアリン酸）、その無水物又は塩で処理することにより、過塩基性炭化水素フェネートーカルボキシレートを製造する。

【0101】

過塩基化工程では、炭化水素フェネート（硫化であっても未硫化であってもよい）、少なくとも一種の溶媒、金属水酸化物、金属塩化物水溶液、および炭素原子1乃至5個を含むアルキル多価アルコールからなる混合物を、過塩基化反応条件下で二酸化炭素と反応させる。過塩基化反応条件としては、250乃至375 ° Fの温度でほぼ大気圧が挙げられる。

【0102】

過塩基性炭化水素フェネートは、硫化アルキルフェネートであることが好ましい。金属は、アルカリ土類金属であることが好ましく、より好ましくはカルシウムである。アルキル多価アルコールは、エチレングリコールであることが好ましい。

【0103】

カルボキシレート処理（長鎖カルボン酸、その無水物又は塩での処理）は、過塩基化工程の前、間又は後に起こすことができる。長鎖カルボン酸、その無水物又は塩での処理を過塩基化工程との関係でいつ起こすかは、重要なことではない。

【0104】

フェネートは硫化してもよいし、あるいは硫化しなくてもよい。好ましくは、フェネートを硫化する。フェネートを硫化するならば、過塩基化より前のいつでも硫化工程を起こすことができる。より好ましくは、過塩基化工程より前でカルボキシレート処理の後にフェネートを硫化する。

【0105】

以上に概説した方法については、米国特許第5942476号に更に詳細に記載されていて、その内容も本出願の記載内容とする。

【0106】

[サリチレートの製造]

サリチレートの製造については当該分野ではよく知られている。本発明に使用することができる好ましいサリチレートとしては、多価又は一価金属、より好ましくは一価金属、最も好ましくはカルシウムの塩を含む中及び高過塩基性サリチレートを挙げることができる。本明細書で使用するとき、中過塩基性（MOB）は、TBNが約31乃至170のサ

10

20

30

40

50

リチレートを含むことを意味する。高過塩基性（HOB）は、TBNが約171乃至400のサリチレートを含むことを意味する。超高過塩基性（HHOB）は、TBNが400を越えるサリチレートを含むことを意味する。

【0107】

ある態様では、サリチレートは例えば、フェノール、オルト-アルキルフェノールまたはパラ-アルキルフェノールから出発して、アルキル化、カルボキシル化および塩形成により製造することができる。好ましく選択されるアルキル化剤は、分子に炭素原子が12個以上あるオレフィンまたはオレフィン混合物である。酸活性クレーは、フェノールおよびオルト及びパラ-アルキルフェノールのアルキル化に好適な触媒である。用いられる触媒の量は、アルキル化剤とアルキル化されるフェノールの重量の合計に関して、一般には1-10重量%であり、特には3-7重量%である。アルキル化は、100と250℃の間、特には125と225℃の間の温度で行うことができる。

10

【0108】

フェノールまたはオルト又はパラ-アルキルフェノールの経路で製造したアルキルフェノールは、当該分野ではよく知られた技術により、対応するアルキルサリチル酸に変換することができる。例えば、アルキルフェノールを苛性アルカリのアルコール溶液によって対応するアルキルフェネートに変換し、そして後者を約140℃、10乃至30気圧の圧力でCO₂を用いて処理する。そのようにして得られたアルキルサリチレートから、例えば30%硫酸によってアルキルサリチル酸を遊離することができる。

20

【0109】

過塩基性サリチレートの製造では、アルキルサリチル酸を過剰量の金属化合物、例えばCa(OH)₂の形のカルシウムで処理することができる。

【0110】

例えば、アルキルサリチル酸を1.6当量のCO₂を導入しながら、Ca(OH)₂の形の4当量のカルシウムで処理することができる。

【0111】

中及び過塩基性サリチレートの製造については、米国特許第4810398号および英国特許第1146925号、第790473号及び第786167号に更に詳細に記載されており、その内容も本出願の記載内容とする。

【0112】

[カルボキシーステアレートの製造]

本発明に使用することができるカルボキシーステアレートは一般に、長鎖カルボン酸、その無水物又は塩で処理されたアルカリ土類金属単芳香環炭化水素サリチレートである。

30

【0113】

カルボキシーステアレートは、アルカリ土類金属単芳香環サリチレート、少なくとも一種の溶媒およびアルカリ土類金属水酸化物の混合物から製造する。アルコールのアルキル基の炭素原子が1乃至5個であるアルキル多価アルコールの存在下で、混合物を二酸化炭素と接触させることにより、混合物を過塩基化する。一種のそのような使用できるアルキル多価アルコールは、エチレングリコールである。

【0114】

以上に概説した方法については、米国特許第6348438号に更に詳細に記載されており、その内容も本出願の記載内容とする。

40

【0115】

[潤滑粘度の基油]

そのような組成物に使用される潤滑粘度の基油は、内燃機関のクランクケースでの使用に適した粘度の鉱油であっても合成油であってもよい。クランクケース基油は通常は粘度が、0°F（-18℃）で約1300cSt乃至210°F（99℃）で3cStである。基油は、合成または天然の原料から誘導することができる。本発明で基油として使用される鉱油としては、パラフィン系、ナフテン系、および通常潤滑油組成物に使用されるその他の油を挙げることができる。合成油としては、炭化水素合成油と合成エステルの両方を挙げ

50

ることができる。使用できる合成炭化水素油としては、適正な粘度を持つアルファオレフィンの液体重合体が挙げられる。特に有用なものは、 $C_6 \sim C_{12}$ アルファオレフィンの水素化液体オリゴマー、例えば1-デセン三量体である。同様に、適正な粘度のアルキルベンゼン、例えばジドデシルベンゼンも使用することができる。使用できる合成エステルとしては、モノカルボン酸およびポリカルボン酸と、モノヒドロキシアルカノールおよびポリオールとのエステルが挙げられる。代表的な例としては、ジドデシルアジペート、ペンタエリトリートテトラカプロエート、ジ-2-エチルヘキシルアジペート、およびジラウリルセバケート等がある。モノ及びジカルボン酸とモノ及びジヒドロキシアルカノールとの混合物から合成された複合エステルも使用することができる。

【0116】

鉱油と合成油のブレンドも有用である。例えば、10乃至25%の水素化1-デセン三量体と75乃至90%の150 SUS (100 ° F) 鉱油のブレンドは、優れた潤滑油基材になる。

【0117】

本発明のLEDLは、1種、2種、3種又は4種基油原料またはそれらの組合せに添加することができる。

【0118】

[清浄剤]

本発明のLEDLは、内燃機関と接触させたときに内部酸化および腐食抑制性能を改善することが分かった。LEDLの態様は清浄剤を含有してもよい。

【0119】

清浄剤は、コロイド状態濁液中に不溶性粒子を保持することで、ワニス、リング域堆積物および錆を抑制するのを助長する。金属含有（または、灰分生成）清浄剤は、堆積物を抑制する清浄剤としても、あるいは酸中和剤またはさび止め添加剤としても機能し、それにより摩耗および腐食を低減し、そしてエンジン寿命を延ばす。清浄剤は一般に、長い疎水性尾と共に極性頭部を含み、極性頭部は酸性有機化合物の金属塩からなる。塩は実質的に化学量論量の金属を含むことができる。その場合に、塩は通常は正塩または中性塩とみなされ、一般に全塩基価は(ASTM D2896による測定で)0乃至10である。酸化物または水酸化物などの過剰の金属化合物を二酸化炭素などの酸性ガスと反応させて多量の金属塩基を含ませることにより、過塩基性清浄剤を生成させることも可能である。そのような過塩基性清浄剤の全塩基価は、約15乃至30（低過塩基性「LOB」）、約31乃至170（中過塩基性「MOB」）、約171乃至400（高過塩基性「MOB」）、または400より上（超高過塩基性「HHOB」）であってもよい。

【0120】

[分散剤]

本発明のLEDLは、コハク酸イミド（例えば、PIBSA分子量が約700乃至2500のポリイソブチレンコハク酸／無水物（PIBSA）-ポリアミン）で一般に表される種類の窒素含有分散剤を含む、一種以上の分散剤を含有してもよい。分散剤は、ホウ酸化していてもホウ酸化していなくてもよいし、無灰でも灰分含有でもよい。本発明の潤滑油は、分散剤を約1重量%乃至約12重量%かそれより多く含むことができる。

【0121】

本発明で好ましい分散剤は、平均分子量(mw)が約1000乃至約10000の一種以上の分散剤からなる。mwが約1000乃至約5000のポリイソブチレン(PIB)から製造された分散剤は、そのような好ましい分散剤である。

【0122】

本発明の好ましい分散剤は、一種以上のコハク酸イミドであってもよい。「コハク酸イミド」は、多数のアミド、イミドなど、無水コハク酸とアミンとの反応で生成するものも含むと当該分野では解釈され、本明細書でもそのように使用する。しかしながら、主な生成物はコハク酸イミドであり、この用語は一般に、アルケニル又はアルキル置換コハク酸又はその無水物とポリアミンとの反応の生成物を意味すると受け取られている。アルケニ

10

20

30

40

50

ル又はアルキルコハク酸イミドは、多数の文献に開示されていて当該分野ではよく知られている。コハク酸イミドのある基本的な種類および「コハク酸イミド」なる技術用語に含まれる関連物質については、米国特許第2992708号、第3018250号、第3018291号、第3024237号、第3100673号、第3172892号、第3219666号、第3272746号、第3361673号、第3381022号、第3912764号、第4234435号、第4612132号、第4747965号、第5112507号、第5241003号、第5266186号、第5286799号、第5319030号、第5334321号、第5356552号、第5716912号に教示されていて、その開示内容も本明細書の記載内容とする。

【0123】

本発明は、モノ、ポリ又はビスーコハク酸イミドであってもよい一種以上のコハク酸イミドを含有することができる。本発明は、後処理した、あるいは後処理していない一種以上のコハク酸イミドを含む潤滑油から構成してもよい。

【0124】

本発明に使用できるホウ酸化分散剤は、ポリイソブテニルコハク酸無水物とポリアミンとの反応生成物から誘導することができる。ホウ酸化分散剤は、好ましくは分子量が1200乃至1400、最も好ましくは約1300のポリブテンから誘導される。

【0125】

本発明に使用できるエチレンカーボネート処理した、またはEC処理した分散剤は、ポリイソブテニルコハク酸無水物とポリアミンとの反応生成物から誘導することができる。ポリイソブテンの数平均分子量(M_n)は少なくとも1800である。EC処理した分散剤は、分子量が2000乃至2400のポリブテンから誘導されたポリブテンコハク酸イミドであることが好ましい。本発明の好ましいEC処理したコハク酸イミドについては、米国特許第5334321号及び第5356552号に記載されている。

【0126】

[腐食防止剤]

本発明のLEDLに有利に用いることができる腐食防止剤は例えば、一種以上の芳香族ジカルボン酸のコハク酸イミド塩、および分散性芳香族ジカルボン酸腐食防止剤である。好ましい芳香族ジカルボン酸は、一種以上のテレフタル酸からなる。

【0127】

分散性芳香族ジカルボン酸腐食防止剤を含むある種の腐食防止剤については、例えば米国特許第3287271号、第3692681号及び第3374174号に記載されていて、その内容も全て本明細書の記載内容とする。

【0128】

分散性芳香族ジカルボン酸腐食防止剤の一つの態様は、分子量約1100乃至約1500、好ましくは約1300のポリイソブテニルコハク酸無水物(PIBSA)と、一種以上のポリアミン、好ましくは一種以上の重質ポリアミン(HPA)とを、アミン/PIBSAのCMRが約0.4乃至約0.6、好ましくは約0.45で、反応させることによって合成することができる。これにより、次いでテレフタル酸と反応することができる反応生成物が生成する。

【0129】

本発明の分散性芳香族ジカルボン酸腐食防止剤の別の態様は、次のようにして合成することができる。一種以上のPIBSAと一種以上のポリアミンとを、その混合物を希釈剤を用いてまたは用いないで、約110℃乃至約200℃、好ましくは約150℃乃至約170℃の温度で、1乃至20時間加熱することにより反応させて、一種以上のコハク酸イミドを生成させることができる。約3乃至約6時間の加熱が好ましい。反応体を混合した後に加熱するか、あるいは反応体を混合しながら加熱を起こす。加熱期間中に、反応の水を当該分野で公知の任意の手段により除去してもよい。任意のPIBSAを使用することができる。従来のPIBまたは高反応性PIBから製造された熱的PIBSA、塩素化PIBSA、熱的及び塩素化PIBSAの混合物、スルホン酸触媒PIBSA、ポリPIB

10

20

30

40

50

SA、またはターポリマーPIBSAを上げることができる。PIBSAと共重合体の混合物も使用することができる。アミン／PIBSA充填モル比(CMR)約0.4乃至0.6を使用することができる。好ましいCMRは約0.4乃至約0.5である。加熱後に、反応混合物を約110℃乃至約150℃、好ましくは約130℃乃至約135℃まで冷却してもよい。次いで、テレフタル酸を添加してもよい。コハク酸イミド重量に基づき約2重量%乃至約5重量%、好ましくは約2.5重量%乃至約3.5重量%のテレフタル酸を使用することができる。次に、この混合物を約1乃至約10時間、好ましくは約2乃至約4時間加熱してもよい。混合物を次に濾過してもよい。本発明の別の態様は、分子量1000のポリイソブテンコハク酸無水物(PIBSA)とテトラエチレンペンタアミン(TEPA)とを、アミン／PIBSA充填モル比(CMR)0.71を用いて反応させることにより合成した、一種以上の腐食防止剤を含有していてもよい。これにより、次いでテレフタル酸と反応して分散性芳香族ジカルボン酸腐食防止剤を生成させることができる反応生成物が生成する。

10

【0130】

該腐食防止剤の製造については、例えば米国特許出願第10／367432号、2003年2月14日出願に更に記載されていて、その内容も全て本明細書の記載内容とする。

【0131】

[摩耗防止剤]

従来の摩耗防止剤を本発明に使用することができる。その名称が意味するように、この薬剤は可動金属部分の摩耗を低減する。そのような薬剤の例としては、これらに限定されるものではないが、リン酸エステル、亜リン酸エステル、カルバメート、エステル、硫黄含有化合物、およびモリブデン錯体を上げることができる。本発明のLEDLは、金属ジチオンリン酸塩、および金属ジチオカルバメート、またはそれらの混合物などの一種以上の摩耗防止剤を含有していてもよい。

20

【0132】

[その他の添加剤成分]

以下の添加剤成分は、本発明に好ましく用いることができる成分の幾つかの例である。これら添加剤の例は、本発明を説明するために記されるのであって本発明を限定するものではない。

【0133】

(1) 無灰分散剤：アルケニルコハク酸イミド、他の有機化合物で変性したアルケニルコハク酸イミド、およびホウ酸で変性したアルケニルコハク酸イミド、アルケニルコハク酸エステル、EC-処理分散剤。

30

【0134】

(2) 酸化防止剤：

(a) フェノール型酸化防止剤：4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ビス(2-メチル-6-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)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(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)、2,2'-イソブチリデンビス(4,6-ジメチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、2,6-ジ-tert-4-(N,N'-ジメチルアミノメチルフェノール)、4,4'-チオビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルベンジル)スルフィド、およびビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)。

40

(b) ジフェニルアミン型酸化防止剤：アルキル化ジフェニルアミン、フェニルアル

50

ファーナフチルアミン、およびアルキル化アルファーナフチルアミン。

(c) その他の型：金属ジチオカルバメート（例えば、亜鉛ジチオカルバメート）、モリブデンオキシスルフィドコハク酸イミド錯体、およびメチレンビス（ジブチルジチオカルバメート）。

【0135】

(3) さび止め添加剤（さび止め剤）

(a) 非イオン性ポリオキシエチレン界面活性剤：ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルス
テアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンソルビト
ールモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビトールモノオレエート、およびポリエ
チレングリコールモノオレエート。

10

(b) その他の化合物：ステアリン酸およびその他の脂肪酸、ジカルボン酸、金属石鹼、脂肪酸アミン塩、重質スルホン酸の金属塩、多価アルコールの部分カルボン酸エステル、およびリン酸エステル。

【0136】

(4) 抗乳化剤：アルキルフェノールと酸化エチレンの付加物、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、およびポリオキシエチレンソルビタンエステル。

【0137】

(5) 極圧剤（EP剤）：ジアルキルジチオリン酸亜鉛（アリール亜鉛、第一級アルキル
および第二級アルキル型）、硫化油、硫化ジフェニル、メチルトリクロロステアレート、
塩素化ナフタレン、フルオロアルキルポリシロキサン、およびナフテン酸鉛。

20

【0138】

(6) 摩擦緩和剤：脂肪アルコール、脂肪酸、アミン、ホウ酸化エステル、およびその他の
のエステル。

【0139】

(7) 多機能添加剤：硫化オキシモリブデンジチオカルバメート、硫化オキシモリブデン
有機リンジチオエート、オキシモリブデンモノグリセリド、オキシモリブデンジエチレ
トアミド、アミンモリブデン錯化合物、および硫黄含有モリブデン錯化合物。

【0140】

30

(8) 粘度指数向上剤：ポリメタクリレート型重合体、エチレンープロピレン共重合体、
スチレンーイソプレン共重合体、水和スチレンーイソプレン共重合体、ポリイソブチレン
、および分散剤型粘度指数向上剤。

【0141】

(9) 流動点降下剤：ポリメチルメタクリレート。

【0142】

(10) 消泡剤：アルキルメタクリレート重合体、およびジメチルシリコン重合体。

【0143】

(11) 金属清浄剤：硫化又は未硫化アルキル又はアルケニルフェネート、アルキル又は
アルケニル芳香族スルホネート、カルシウムスルホネート、多ヒドロキシアルキル又はアル
ケニル芳香族化合物の硫化又は未硫化金属塩、アルキル又はアルケニルヒドロキシ芳香
族スルホネート、硫化又は未硫化アルキル又はアルケニルナフテネート、アルカノール酸
の金属塩、アルキル又はアルケニル多酸の金属塩、およびそれらの化学的及び物理的混合
物。

40

【0144】

[低排出量ディーゼル潤滑油組成物]

本発明のLEDLは、他のエンジン潤滑油組成物を上回るその改善された清浄性ゆえに
有用なものである。そのような潤滑油組成物は、主要量の潤滑粘度の基油、並びに約0重
量%乃至約1.2重量%の灰分、約0.1重量%乃至約0.5重量%の硫黄、および約0
.02重量%乃至約0.1重量%のリンを含む。該LEDLは、清浄性を改善しながら、

50

同時に排気ガス後処理装置との適合性をもたらす。

【0145】

ある態様では、LEDLは次の成分を含む：

- (a) 主要量の潤滑粘度の基油、
- (b) 0%乃至1.2重量%の灰分、
- (c) 0.05%乃至0.5重量%の硫黄、
- (d) 0.02%乃至0.1重量%のリン、
- (e) 1%乃至12%の少なくとも一種の分散剤、
- (f) 0.5%乃至1.1%の少なくとも一種のジチオリン酸亜鉛、
- (g) 0%乃至2.5%の少なくとも一種の酸化防止剤、
- (h) 0%乃至1%の少なくとも一種の消泡剤、
- (i) 0%乃至10%の少なくとも一種の粘度指数向上剤、および
- (j) 0%乃至0.5%の腐食防止剤。

10

【0146】

別の態様では、本発明のLEDLは、上記成分と、約1.8%乃至約5.5重量%の本発明の未硫化カルボキシレート含有ヒドロキシ芳香族界面活性剤を基材とする清浄分散添加剤とを含む。該添加剤を含むLEDLは、一定の灰分、硫黄及びリンレベルでは、市販のサリチレートを含むLEDLよりも優れた防食をもたらすことが分かった。

【0147】

硫黄を極少量含むように本発明のLEDLを製造できることが分かった。極少量の硫黄とは、約0.05重量%乃至約0.3重量%の硫黄を意味すると定義する。驚くべきことに、本発明に従って製造された硫黄が極少量のLEDLは、内燃機関に使用したときに優れた防食をもたらす。

20

【0148】

また別の態様では、上記成分の混合物をブレンドすることによりLEDLを製造する。その方法により製造されたLEDLは、成分が相互作用しうるために、初期混合物とは若干異なる組成を有することがある。成分は、任意の順序でブレンドすることができ、また成分の組合せとしてブレンドすることもできる。

【実施例1】

【0149】

本発明について以下の実施例により更に説明するが、これら実施例は特に有利な方法の態様を示すものである。なお、実施例は本発明を説明するために記されるのであって、それによって本発明が限定されるものではない。

30

【0150】

【実施例1】

(未硫化カルボキシレート含有ヒドロキシ芳香族界面活性剤系清浄分散添加剤の製造)

米国特許第6162770号に記載の方法に従って中間生成物を製造した。該方法をここに再現する。

【0151】

A) 中和

40

分子質量が270の分枝鎖ドデシルフェノール(DDP) 875 g (すなわち3.24モル)、および分子質量が約390の線状アルキルフェノール 875 g (すなわち2.24モル)を、上部に断熱性ビグルー精留塔がある4リットル四つ口ガラス製反応器に充填した。パラ対オルトアルキルフェノールの異性体モル再分配は次の通りであった：

DDP：パラ89%およびオルト5.5%

線状アルキルフェノール：パラ39%およびオルト53%

【0152】

攪拌器を始動させ、反応混合物を65℃に加熱し、そしてその温度で消石灰Ca(OH)₂ 158グラム(すなわち2.135モル)、およびギ酸と酢酸の混合物(重量で50/50) 19 gを添加した。

50

【0153】

反応媒体を更に120℃まで加熱し続け、その温度で反応器を窒素雰囲気下に置き、次いで165℃まで加熱した後、窒素の導入を止めた。この温度で水の蒸留を始めた。

【0154】

温度を240℃に上げ、圧力を徐々に大気圧より低くして5000Pa（50mbar）の絶対圧を得た。

【0155】

反応混合物を先の条件下で5時間維持した。反応混合物を180℃まで冷却した後、窒素雰囲気下で減圧を切り、そして分析のために試料を採取した。得られた留出物の全量は約120cm³であり、下層では分離が起こった（66cm³が水であった）。 10

【0156】

B) カルボキシル化

工程(A)で得られた生成物を3.6リットルオートクレーブに移して、180℃に加熱した。

【0157】

この温度で二酸化炭素(CO₂)を用いて反応器の掃去を始め、10分間続けた。この段階で使用したCO₂の量は20グラム程度であった。

【0158】

温度を200℃に上げた後、極小さな漏れを残してオートクレーブを閉め、そしてCO₂の導入を続けて、3.5×10⁵Pa（3.5バール）の圧力を200℃で5時間維持した。導入したCO₂の量は50グラム程度であった。オートクレーブを165℃まで冷却した後、圧力を大気圧まで戻し、そして反応器を窒素でパージした。 20

【0159】

濾過前に、生成物を全量で1912グラム回収した。次いで、生成物を濾過した。

【0160】

上記の方法を6000ガロンの反応器に拡大して使用して、中間生成物を製造した。次いで、中間生成物を以降に概説する更なる蒸留工程にかけた。

【0161】

6000ガロンバッチの中間生成物の分析結果は、下記の通りであった：

TBN	116mg KOH/gm	30
カルシウム	4.1重量%	
サリチル酸指数(SAI)	40mg KOH/gm	

【0162】

SAIは、清浄分散剤中に生じたアルキルサリチレート量の測定値である。その測定値は、ジエチルエーテルの存在下で強酸（塩酸）により生成物を酸性にした後、有機画分の電位差滴定（滴定剤として、テトラn-ブチルアンモニウム水酸化物を使用した）により求めた。結果は、生成物グラム当りの等価mg KOH（塩基価単位）で表した。

【0163】

C) 蒸留

中間生成物を、表面積が0.39m²のこすりつけフィルム蒸発器(WFE)に、70kg/hrの速度で供給した。WFEは、内部冷却器と熱油ジャケットの付いた移動式分離器を有した。ジャケットの熱油温度は約250℃であった。WFE内の圧力は1.3mbarであった。WFEへの供給物温度は135℃であった。WFEを出る最終生成物温度は222℃であった。100N基油で希釈する前に、生成物を100℃以下に冷却した。WFEへの供給物のほぼ47.5%（重量）を留出物として収集した。収集される留出物の量は、WFEへの供給物の10重量%乃至約55重量%まで変化しうる。次いで、蒸留のレベルに応じて、扱いやすい粘度とするのに十分な量の有機希釈剤を蒸留した生成物に加える。留出物として収集される供給物の重量パーセントが増加するにつれて、扱いやすい粘度にするために蒸留した生成物に添加するのに要する希釈剤の量も増加する。 40

【0164】

蒸留した生成物の分析結果は、下記の通りであった：

T B N	1 7 4 m g K O H / g m
C a	6 . 0 9 重量%
サリチル酸指数 (S A I)	5 8
1 0 0 °C 粘度	7 0 5 cSt
油分 (物質収支で)	2 1 . 5 重量%

【0165】

サリチレート構造が熱的に不安定であることは、当該分野ではよく知られている。蒸留した物質が供給原料と同じようなサリチル酸指数対カルシウム比であったので、供給物を比較的高温にさらしたにもかかわらず、サリチレート構造の分解は起こらなかった。W F E 内での滞留時間が比較的短かったので分解が起こらなかった。留出物の外観は、中和工程で導入した出発炭化水素フェノールの外観と同じように透明で僅かに黄色がかった。留出物の T B N 量は事実上 0 であり、蒸留工程への供給原料が留出物に全く持ち越されなかったことを示した。留出物をガスクロマトグラフィーにより分析して、およそ 6 1 % の分枝鎖炭化水素フェノール、3 9 % の線状炭化水素フェノール、および 6 % の 1 0 0 N 基油を含むことが分かった。

【0166】

[実施例 2]

実施例 1 に従って製造した予備蒸留生成物を、上記の W F E で種々の条件下で蒸留した。表 1 に、他の蒸留条件での代表的な結果を示す。

【0167】

表 1

	1	2
W F E 条件：		
供給速度 (kg/hr)	1 2 2	8 6
圧力 (ミリバール)	1 . 4 4	1 . 5
熱油温度 (°C)	2 3 5	2 5 4
蒸発器を出た生成物温度 (°C)	2 0 5	2 2 2
留出物の量 (重量%) ¹	3 0	4 3
最終生成物中の油 (重量%)	0	1 4 . 5
生成物分析結果		
T B N (mgKOH/gm)	1 6 6	1 7 4
C a (重量%)	5 . 9 2	6 . 2
S A I (mgKOH/gm)	5 7	5 9
1 0 0 °C 粘度 (cSt)	2 2 6	5 7 5
留出物の組成		
分枝鎖アルキルフェノール (重量%)	7 6	6 4
線状アルキルフェノール (重量%)	1 5	2 7
1 0 0 N 基油 (重量%)	9	9

1：W F E 供給速度に基づく

【0168】

[実施例 3]

下記の変更以外は実施例 1 を繰り返した：

- a) W F E の表面積は 0.78 m^2 であった
- b) W F E への供給速度は約 135 kg/hr であった
- c) 最終蒸留生成物を約 36 重量%の 100N 油で希釈して、扱いやすい粘度の生成物を生成させた。実施例 1 と同様にして、蒸発器への供給物の約 46% (重量に基づき) を留出物として収集した。

【0169】

この生成物の分析結果は、下記の通りである：

T B N	138 mg KOH / gm
カルシウム	4.96 重量%
S A I	47 mg KOH / gm

10

【0170】

実施例 3 の生成物約 15 gm について、ソックスレー抽出装置 (溶剤ペンタン) とラテックス薄膜コンドームを用いて、約 24 時間かけて透析を行い、透析液画分 (薄膜を通過した物質) と残留物画分 (ラテックス薄膜バッグ内に残った物質) とを得た。

【0171】

透析操作の透析液画分から、シリカゲルクロマトグラフィー (2 個のシリカゲル・カートリッジウォータース・パート番号 051900 で $0.2 - 0.25 \text{ gm}$) を使用して、まずヘキサン 12 mL を用いて画分 1 を得た後、カートリッジを逆にして 80 : 20 酢酸エチル : エタノール 12 mL でフラッシュして画分 2 を得て、2 つの画分に分離した。画分 1 は

20

【0172】

クロマトグラフィーによる分離操作で得られた画分 2 を、超臨界クロマトグラフィー (S F C) を用いて分析して、存在する分枝鎖アルキルフェノールと線状アルキルフェノールの量を求めた。分枝鎖及び線状アルキルフェノールの既知混合物の検量線を用いて、定量化を行った。

【0173】

ジエチルエーテルの存在下で強酸 (塩酸) により生成物を酸性にした後、有機画分の電位差滴定 (滴定剤として、テトラ n - ブチルアンモニウム水酸化物を用いた) をして、透析の残留物画分について % S A を求めた。この方法は、アルキルサリチル酸と残存するアルキルフェノール (非カルボキシル化アルキルフェネート) とを、分離して定量化するものである。結果は、生成物グラム当りの等価 mg KOH (塩基価単位) で表した。次いで、% S A を下記式を用いることにより決定した：

30

$$\% \text{ S A} = 100 * \left(\frac{\text{アルキルサリチル酸}}{\text{アルキルフェノール} + \text{アルキルサリチル酸}} \right)$$

【0174】

旧式の X 線分光法により、残留物の % C a を求めた。

【0175】

透析結果は、下記の通りである：

透析液	出発試料重量の 51.1 重量%
残留物	出発試料重量の 48.9 重量%

40

透析液組成：

ドデシルフェノール	1.0 重量%
線状アルキルフェノール	26.7 重量%
100N 基油	72.3 重量%

残留物組成：

カルシウム	9.3 重量%
T B N	259 mg KOH / gm
S A I	78 mg KOH / gm
% S A	50

50

【0176】

実施例3で製造した生成物の下記の組成を、透析液画分と残留物画分の組成から算出した：

全アルキルフェノール分	14.1重量%
油	36.9重量%
単芳香環アルキルサリチレート	24.5重量%
カルシウムアルキルフェネート	24.5重量%

【0177】

(性能試験方法)

以下の節では、これら実施例に関連した性能試験法について述べる。

10

【0178】

(腐食抑制 (ASTM D6594-1))

これは、135℃でのディーゼルエンジン油の腐食性を評価するための標準試験法である。この試験は、各種の金属、特にカム従動子や軸受に通常用いられる鉛及び銅合金を、ディーゼルエンジン潤滑剤が腐食する傾向を決定するために、潤滑剤を試験するのに使用されている。銅、鉛、スズおよびリン青銅の四つの金属試料を測定量のエンジン油に浸漬した。高温の油に一定時間空気を吹き付けた。試験が完了した後、腐食と腐食生成物を検出するために銅試料および疲労した油それぞれを調べた。

【0179】

(性能利点を示す実施例)

20

以下の実施例により、本発明のLEDLが実証する性能利点について説明する。

【0180】

[実施例4]

(自動車性能)

この実施例で用いた潤滑油配合物は、低排出量ディーゼルエンジンでの使用を意図した低排出量ディーゼル潤滑剤 (LEDL) 用に設計され、下記の組成を有した：

【0181】

【表 1】

表2

基礎配合物	A	A	B	B	C	C
硫酸化灰分(%)	0.95	0.95	1.0	1.0	1.0	1.0
硫黄(%)	0.10	0.10	0.12	0.12	0.10	0.10
リン(%)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
ホウ酸化分散剤	有	有	有	有	有	有
非ホウ酸化分散剤	有	有	有	有	有	有
LOBCa-スルホネート	無	無	有	有	無	無
LOBサリチレート	無	無	無	無	有	有
市販サリチレート(重量%)	4.5	4.5	4.5	無	4.5	無
実施例1に従って製造した未硫化カルボキシレート含有添加剤(重量%)	無	5.0	無	5.0	無	5.0
第二級ZnDTP	有	有	有	有	有	有
ジフェニルアミン酸化防止剤	有	有	有	有	有	有
モリブデン酸化防止剤	有	有	有	有	有	有
消泡剤	有	有	有	有	有	有
オレフィン共重合体	有	有	有	有	有	有
粘度指数向上剤	有	有	有	有	有	有
基油 1	有	有	有	有	有	有
基油 2	有	有	有	有	有	有
HTCBT	118	60	140	74	230	108
Pb(ppm)						

【0182】

各組が同レベルの灰分、硫黄およびリンを有する三組のLEDL配合物を製造した。各組の配合物について、本発明に用いられる未硫化カルボキシレート含有ヒドロキシ芳香族界面活性剤を基材とする清浄分散添加剤を含有するLEDLと、市販のサリチレートを含有するLEDLとで腐食性能の比較を行った。各事例で、カルボキシレート含有添加剤を含む本発明のLEDLは、優れた腐食抑制性能を発揮した。驚くべきことに、極少量の

10

20

30

40

50

硫黄レベルであっても許容可能な性能が得られた。

【0183】

[実施例5]

(自動車性能)

この実施例で用いた潤滑油配合物は、低排出量ディーゼルエンジンでの使用を意図した低排出量ディーゼル潤滑剤 (LEDL) 用に設計され、下記の組成を有した：

【0184】

【表2】

表3

配合物名称	A	B	C	D	E
硫酸化灰分 (%)	0.54	0.86	0.47	0.68	0.90
硫黄 (%)	0.18	0.18	0.12	0.12	0.12
リン (%)	0.08	0.08	0.05	0.05	0.05
ホウ酸化分散剤	有	有	有	有	有
非ホウ酸化分散剤	有	有	有	有	有
Co-清浄剤	有	有	有	有	有
実施例1に従って製造した 未硫化カルボキシレート 含有添加剤(重量%)	2.0	3.9	1.9	3.2	4.4
第二級ZnDTP(重量%)	1.04	1.04	0.66	0.66	0.66
ジフェニルアミン酸化防止剤	有	有	有	有	有
フェノール系酸化防止剤	有	有	有	有	有
モリブデン酸化防止剤	有	有	有	有	有
腐食防止剤	有	有	有	有	有
消泡剤	有	有	有	有	有
オレフィン共重合体	有	有	有	有	有
粘度指数向上剤(0CPVII)	有	有	有	有	有
基油1	有	有	有	有	有
基油2	有	有	有	有	有
HTCBT	73	48	62	79	75
Pb(ppm)					

10

20

30

40

50

【0185】

硫黄、リン及び灰分レベルの範囲に渡るLEDLそれぞれにおいて、LEDLは優れた腐食抑制性能を発揮した。該性能は、ZnDTPの重量%を減らすことでは低下しない。極少量の硫黄レベルであっても、本発明のLEDLは優れた腐食抑制性能を発揮した。

【0186】

[実施例6]

(硫黄が極少量のLEDLの製造)

ZnDTP 3.2ミリモルを下記の成分と組み合わせて：

- 1重量%～4重量%のホウ酸化分散剤、
- 3重量%～8重量%の非ホウ酸化分散剤、
- 4～8ミリモルのLOBCアースルホネート、
- 0重量%～0.5重量%の腐食防止剤、
- 0.1重量%～0.5重量%のモリブデン酸化防止剤、
- 0重量%～1重量%のフェノール系酸化防止剤、
- 0.1重量%～1重量%のアミン系酸化防止剤、
- 0重量%～6重量%のオレフィン共重合体粘度指数向上剤、
- 0～25ppmの消泡剤、および

1.8重量%～5.5重量%の未硫化カルボキシレート含有ヒドロキシ芳香族界面活性剤を基材とする清浄分散剤、

そして、リン0.02重量%と硫黄0.06重量%を含むLEDLを製造した。

【0187】

本発明について特定の態様に関連して記載したが、本出願は、添付した特許請求の真意および範囲から逸脱することなく、当該分野の熟練者によってなされうるそれら各種の変更や置換を包含するものである。

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 1 0 M 133/12	(2006.01)	C 1 0 M 133/12	
C 1 0 M 133/56	(2006.01)	C 1 0 M 133/56	
C 1 0 M 135/18	(2006.01)	C 1 0 M 135/18	
C 1 0 M 137/10	(2006.01)	C 1 0 M 137/10	A
C 1 0 M 139/00	(2006.01)	C 1 0 M 139/00	A
C 1 0 M 149/02	(2006.01)	C 1 0 M 149/02	
C 1 0 M 159/22	(2006.01)	C 1 0 M 159/22	
C 1 0 M 159/24	(2006.01)	C 1 0 M 159/24	
C 1 0 N 10/04	(2006.01)	C 1 0 N 10:04	
C 1 0 N 10/12	(2006.01)	C 1 0 N 10:12	
C 1 0 N 30/12	(2006.01)	C 1 0 N 30:12	
C 1 0 N 40/25	(2006.01)	C 1 0 N 40:25	
C 1 0 N 70/00	(2006.01)	C 1 0 N 70:00	

- (72)発明者 ヴィレム・ファン・ダム
アメリカ合衆国、カリフォルニア州 94947、ノバート、パロミノ・サークル 15
- (72)発明者 ジーン・スバラ
アメリカ合衆国、カリフォルニア州 94534、フェアフィールド、ホームステッド・コート 2403
- (72)発明者 ペーター・クライジヴェクト
オランダ王国、ゾイトーホラント、ハイネノールト、3274 LK、ドールマンストラート 12
- (72)発明者 ヤルーン・ファン・レーウエン
オランダ王国、ゾイトーホラント、バレンドレヒト、2993 DX、ザルムヴァーテル 43

審査官 品川 陽子

- (56)参考文献 特開2002-053888 (JP, A)
特開平07-268374 (JP, A)
特開2000-063867 (JP, A)
特開2003-041283 (JP, A)
特開2000-026882 (JP, A)
特開平11-035962 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 1 0 M 159/12
C 1 0 M 159/22
C 1 0 M 133/16
C 1 0 M 139/00
C 1 0 N 40/25