

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6761851号
(P6761851)

(45) 発行日 令和2年9月30日(2020.9.30)

(24) 登録日 令和2年9月9日(2020.9.9)

(51) Int. Cl.	F I		
C 1 O M 129/78 (2006.01)	C 1 O M 129/78		
C 1 O N 20/00 (2006.01)	C 1 O N 20:00	Z	
C 1 O N 30/06 (2006.01)	C 1 O N 30:06		
C 1 O N 40/25 (2006.01)	C 1 O N 40:25		

請求項の数 13 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2018-503570 (P2018-503570)	(73) 特許権者	519414848
(86) (22) 出願日	平成28年7月6日(2016.7.6)		エボニック オペレーションズ ゲーエム ベーハー
(65) 公表番号	特表2018-525480 (P2018-525480A)		ドイツ連邦共和国 45128 エッセン レリングハウザー シュトラーセ 1- 11
(43) 公表日	平成30年9月6日(2018.9.6)	(74) 代理人	100114890
(86) 国際出願番号	PCT/EP2016/065904		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ ンハルト
(87) 国際公開番号	W02017/016825	(74) 代理人	100098501
(87) 国際公開日	平成29年2月2日(2017.2.2)		弁理士 森田 拓
審査請求日	平成31年4月16日(2019.4.16)	(74) 代理人	100116403
(31) 優先権主張番号	15178187.9		弁理士 前川 純一
(32) 優先日	平成27年7月24日(2015.7.24)	(74) 代理人	100135633
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)		弁理士 二宮 浩康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 潤滑剤配合物中での摩擦調整剤としてのポリグリセロールエステルの使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

潤滑油組成物であって、

(a) 前記潤滑油組成物の全重量に対して 0.2 ~ 5 重量% のポリグリセロール部分エステルと、

(b) 前記潤滑油組成物の全重量に対して 85 ~ 99.8 重量% の A P I グループ I I、I I I および I V からなる群から選択される非極性ベースストックならびに / またはそれらの混合物と、

(c) 前記潤滑油組成物の全重量に対して 0 ~ 10 重量% の米国石油協会 (A P I) の定義に従ったグループ V の極性エステル油と

を含み、前記ポリグリセロール部分エステルは、ポリグリセロール混合物を、

(i) 多官能性カルボン酸および

(i i) 飽和もしくは不飽和の直鎖状もしくは分枝鎖状の脂肪酸および

(i i i) ポリ(ヒドロキシステアリン酸)

でエステル化することによって得られることを特徴とし、ここで、前記多官能性カルボン酸 (i) が、マロン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、ジメチルグルタル酸、アジピン酸、トリメチルアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸およびそれらの無水物からなる群から選択される脂肪族ジカルボン酸であり、かつ前記ポリグリセロール部分エステルが、110 ~ 150 mg KOH / g の範囲の OH 価を有することを特徴とする、潤滑油組成物。

【請求項 2】

前記ポリグリセロール混合物が、3～6の平均縮合度を有することを特徴とする、請求項1記載の潤滑油組成物。

【請求項 3】

前記飽和または不飽和の直鎖状または分枝鎖状の脂肪酸が、8～22個の炭素原子を有することを特徴とする、請求項1または2記載の潤滑油組成物。

【請求項 4】

前記飽和または不飽和の直鎖状または分枝鎖状の脂肪酸が、12～18個の炭素原子を有することを特徴とする、請求項1または2記載の潤滑油組成物。

【請求項 5】

前記飽和脂肪酸が、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、12-ヒドロキシステアリン酸およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項1、2、3または4記載の潤滑油組成物。

【請求項 6】

前記不飽和脂肪酸が、ヘキサデセン酸、オクタデセン酸、エイコセン酸、ドコセン酸、オクタデカジエン酸、オクタデカトリエン酸、リシノール酸およびそれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする、請求項1、2、3、4または5記載の潤滑油組成物。

【請求項 7】

前記ポリグリセロール部分エステルが、3～7のHLB値を有することを特徴とする、請求項1、2、3、4、5または6記載の潤滑油組成物。

【請求項 8】

1種以上の更なる添加剤を追加で含むことを特徴とする、請求項1、2、3、4、5、6または7記載の潤滑油組成物。

【請求項 9】

前記1種以上の更なる添加剤が、粘度指数(VI)向上剤、流動点降下剤、分散剤、清浄剤、消泡剤、腐食防止剤、酸化防止剤、耐摩耗添加剤および極圧添加剤および摩擦調整剤からなる群から選択されることを特徴とする、請求項8記載の潤滑油組成物。

【請求項 10】

前記ポリグリセロール部分エステルが、2000～15000g/molの重量平均分子量を有することを特徴とする、請求項1、2、3、4、5、6、7、8または9記載の潤滑油組成物。

【請求項 11】

前記ポリグリセロール部分エステルが、4000～10000g/molの重量平均分子量を有することを特徴とする、請求項1、2、3、4、5、6、7、8または9記載の潤滑油組成物。

【請求項 12】

請求項1から11までのいずれか1項記載の潤滑油組成物を使用してエンジンを潤滑させる方法。

【請求項 13】

請求項1から11までのいずれか1項記載の潤滑油組成物を適用することによってエンジン内の摩擦を低減させる方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多官能性カルボン酸および飽和もしくは不飽和の直鎖状もしくは分枝鎖状の脂肪酸および/またはポリ(ヒドロキシステアリン酸)のポリグリセロール部分エステルを含む潤滑油組成物、ならびにエンジンを潤滑して摩擦を低減させるための該潤滑油組成物の使用に関する。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 2 】

潤滑剤配合物に摩擦調整剤を添加することによって、潤滑接触時の摩擦によるエネルギー損失を減らすことができる。摩擦調整剤は、特に、エネルギー節約のためにより低い粘度の配合物が適用されるギアおよびエンジン用油配合物において使用される。低い粘度を有する潤滑剤は、流体中のエネルギー損失を減らしながら、滑り面を互いに完全に離間させることに努め、表面に潤滑剤膜を維持するための摩擦調整剤を必要とする。

【 0 0 0 3 】

摩擦調整剤は、金属表面に吸着層を形成することによって作用する。それらは、滑り面が常に十分な厚さの潤滑剤膜によって分離されていないときに混合潤滑条件下で非常に重要である。そのような条件は、広範囲の条件にわたって摩擦係数を測定する能力があるミニトラクションマシン (MTM) を用いてシミュレートすることができる。

10

【 0 0 0 4 】

燃費を改善するために使用されてきた摩擦低減添加剤は、有機系、金属有機系および油不溶性の3つの主たる化学的に定義されたカテゴリーに分類される。有機摩擦低減添加剤自体は、(i) 部分エステルを含むカルボン酸またはその誘導体、(ii) 窒素含有化合物、例えばアミド、イミド、アミンおよびそれらの誘導体、(iii) リン酸またはホスホン酸の誘導体ならびに(iv) 有機ポリマーの4つの主たるカテゴリーに含まれる。

【 0 0 0 5 】

現在市販の摩擦低減添加剤の例は、いずれも不飽和脂肪酸から誘導されているグリセロールモノオレートおよびオレイルアミド、またはモリブデンジアルキルジチオカルバメートである。ポリエチレングリコールのブロックを有するコポリマー (国際公開第2011/107739号 (WO 2011/107739) および国際公開第2015/065801号 (WO 2015/065801)) または他のアルコキシドポリマー (国際公開第2014/139935号 (WO 2014/139935)) も使用される。さらに、エーテル官能基 (米国特許第7803745号明細書 (US 7,803,745)) またはエステル官能基 (国際公開第2015/044639号 (WO 2015/044639)) を介して結合された長鎖アルキル鎖によって可溶化されたポリグリセロールを摩擦調整剤として適用できることが知られている。

20

【 0 0 0 6 】

驚くべきことに、多官能性カルボン酸および飽和もしくは不飽和の直鎖状もしくは分枝鎖状の脂肪酸および/またはポリ(ヒドロキシステアリン酸)のポリグリセロール部分エステルが、潤滑剤用の摩擦調整剤として優れた性能を示すことが見出された。優れていることとは、より低い処理割合 (treat rate) および/または油相溶性と摩擦低減性能とのより良好な組合せに基づき、摩擦係数のより大きな減少および/またはより効率的な摩擦低減が生じることである。

30

【 0 0 0 7 】

第1の実施形態では、本発明は、潤滑基油とポリグリセロール部分エステルとを含む潤滑油組成物に関し、該ポリグリセロール部分エステルは、ポリグリセロール混合物を、

(i) 多官能性カルボン酸および

(ii) 飽和もしくは不飽和の直鎖状もしくは分枝鎖状の脂肪酸および/または

(iii) ポリ(ヒドロキシステアリン酸)

40

でエステル化することによって得られることを特徴とする。

【 0 0 0 8 】

ポリグリセロールエステルは、潤滑基油として主にAPIグループII、IIIおよび/またはIVを含有する非極性配合物中で特に作用することが見出された。

【 0 0 0 9 】

現在、米国石油協会 (API) は、潤滑剤ベースストック (lubricant base stocks) の5つのグループを定義している (API Publication 1509)。グループI、IIおよびIIIは、それらが含有する飽和成分および硫黄の量ならびにそれらの粘度指数によって分類される鉱油である。下記の表は、グループI、IIおよびIIIに

50

ついで、これらのAPI分類を示す。

【0010】

【表1】

グループ	飽和成分	硫黄含有率	粘度指数 (VI)
I	< 90%	> 0.03%	80-120
II	少なくとも90%	0.03%以下	80-120
III	少なくとも90%	0.03%以下	少なくとも120

【0011】

グループIのベースストックは、製造するのが最も安価なベースストックである溶剤精製鉱油であり、ベースストック販売品の大半を現在占めている。それらは、満足のいく酸化安定性、揮発性、低温性能およびトラクション性を提供し、添加剤および汚染物質に対して非常に良好な溶解力を有する。

【0012】

グループIIのベースストックは、大部分が水素化処理された鉱油であり、典型的には、グループIのベースストックと比較して、改善された揮発性および酸化安定性を提供する。

【0013】

グループIIIのベースストックは、高度に水素化処理された鉱油であるか、またはワックスもしくはパラフィン異性化によって製造することができる。それらは、グループIおよびIIのベースストックよりも良好な酸化安定性および揮発性を有することで知られているが、商業的に利用可能な粘度の範囲は限られている。

【0014】

グループIVのベースストックは、それらが、例えばポリアルファオレフィン (PAO) を含む合成ベースストックであるという点で、グループI、グループIIおよびグループIIIとは異なっている。PAOは、良好な酸化安定性、揮発性および低い流動点を有する。欠点としては、極性添加剤、例えば耐摩耗添加剤の中程度の溶解性である。

【0015】

グループII、IIIおよびIVの油は、酸化および高温に対するそれらの並外れた安定性で知られているが、摩擦調整剤などの極性添加剤に対しては限られた溶解性だけを供給する。この理由から、本発明による潤滑油組成物は、可溶化剤としてAPIグループVに従ったエステル基油を10%まで含有していてもよい。

【0016】

グループVのベースストックは、他のグループに含まれないすべてのベースストックである。例として、アルキルナフタレン、アルキル芳香族化合物、植物油、エステル (ポリオールエステル、ジエステルおよびモノエステルを含む)、ポリカーボネート、シリコン油およびポリアルキレングリコールが含まれる。

【0017】

本発明によるポリグリセロール部分エステルの摩擦調整剤の性能は、追加のエステルベースストックを用いた場合と用いない場合の配合物において達成することができる。

【0018】

好ましい実施形態では、本発明による潤滑油組成物は、該潤滑油組成物の全重量に対して、

(a) 90~100重量%のAPIグループII、IIIおよびIVからなる群から選択される非極性油ならびに/またはそれらの混合物と、

(b) 0~10重量%の米国石油協会 (API) の定義に従ったグループVの極性エステル油と

を含むことを特徴とする。

【0019】

10

20

30

40

50

ポリ(ヒドロキシステアリン酸)および多官能性カルボン酸のポリグリセロール部分エステルは、化粧品または医薬品製剤におけるW/O乳化剤としてや、油性分散液中に無機微小顔料を分散させるための助剤として知られている(欧州特許第1500427号明細書(EP 1 500 427 B1)および欧州特許第1683781号明細書(EP 1 683 781 B1))。

【0020】

摩擦調整剤としての最良の性能のために、パラメーターである表面活性または極性および油溶性が、ベースストックとして使用されるそれぞれの油混合物の極性とバランス調整される必要がある。ポリマー中での極性部分と非極性部分とのバランスは、計算されるHLB値によって表される。これは、ある程度の重合ならびにカルボン酸およびポリカルボン酸の選択によって特徴付けられるポリグリセロールの選択により行うことができる。特に、ポリカルボン酸の量は、結果として生じる成分の分子量(SECにより測定)に主要な影響を及ぼす。酸官能基とアルコール官能基との比は、エステル化度、ひいては未反応OH官能基の量(滴定により決定されるOH価によって表される)を決定することから重要である。遊離酸官能基は、望ましくなく、最低レベル(滴定により決定される酸価によって表される)に保たれるべきである。

10

【0021】

他の摩擦調整剤と比較して優れた性能は、ポリグリセロール部分の高い極性、部分エステル化に基づく遊離OH官能基、および表面と摩擦低減成分との間の多重相互作用部位を提供する物質のポリマー性質に起因する。記載される摩擦調整剤のポリマー性質は、分子中の非常に極性の高い部分が溶解状態で保持される必要があることから、成分の溶解性にとって特に重要である。

20

【0022】

多官能性カルボン酸および飽和もしくは不飽和の直鎖状もしくは分枝鎖状の脂肪酸および/またはポリ(ヒドロキシステアリン酸)のこれらのポリグリセロール部分エステルは、ポリグリセロール混合物を、8~22個の炭素原子、好ましくは12~18個の炭素原子を有する飽和もしくは不飽和の直鎖状もしくは分枝鎖状の脂肪酸と、4~54個の炭素原子、好ましくは6~36個の炭素原子、より好ましくは6~18個の炭素原子、さらにより好ましくは6~12個の炭素原子、および2~4、好ましくは2~3、より好ましくは2~2.5の平均官能価を有する多官能性カルボン酸とでエステル化することによって得られ、ここで、ポリグリセロール混合物のエステル化度は、OH基の30~75%である。

30

【0023】

多官能性カルボン酸の混合物の平均官能価は、次式を使用して決定することができる：
【数1】

$$\bar{N} = \sum_i \frac{x_i}{100} \cdot N_i \quad \text{ここで、}$$

\bar{N} = 多官能性カルボン酸の混合物の平均官能価
 x_i = 個々の多官能性カルボン酸*i*の質量分率[%]
 N_i = 個々の多官能性カルボン酸*i*の官能価

40

【0024】

特に適切な直鎖状もしくは分枝鎖状の飽和脂肪酸成分は、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸およびそれらの混合物からなる群から選択される。適切な飽和脂肪酸は、12-ヒドロキシステアリン酸でもある。天然に存在する混合物は、例えば、ラウリン酸を主たる構成成分として含有し、飽和C14~C18脂肪酸および場合によっては少量の飽和C8~C18脂肪酸および不飽和脂肪酸も含有するココナッツ脂肪酸、ならびに本質的にパルミチン酸とステアリン酸との混合物である獣脂脂肪酸である。

50

【0025】

適切な不飽和脂肪酸成分は、モノオレフィン性不飽和酸、例えば、ヘキサデセン酸、オクタデセン酸（オレイン酸（シス - 9 - オクタデセン酸）またはエライジン酸（トランス - 9 - オクタデセン酸）など）、エイコセン酸およびドコセン酸（エルカ酸（シス - 13 - ドコセン酸）またはブラシジン酸（トランス - 13 - ドコセン酸）など）、ポリ不飽和酸、例えばオクタデカジエン酸およびオクタデカトリエン酸（リノール酸およびリノレン酸など）、リシノール酸およびそれらの混合物である。

【0026】

18 ~ 22 個の炭素原子を含有する液体脂肪酸、すなわち、オレイン酸、リシノレイン酸、エルカ酸およびイソステアリン酸が特に適している。枝分かれしているため、凝固点は、35 未満である。水素添加リシノール酸のようなワックス様成分を含有していてもよい脂肪酸混合物を使用することも可能である。

10

【0027】

本発明に従って共に使用されるポリ（ヒドロキシステアリン酸）は、例えば、公知のプロセスによるリシノール酸または工業用ヒマシ油脂肪酸の硬化によって得られる、ヒドロキシステアリン酸、好ましくは12 - ヒドロキシステアリン酸の重縮合によって調製される。それらは、1 ~ 10 個の単位、好ましくは2 ~ 8 個の単位、特に2 ~ 5 個の単位の平均重合度を有する。

【0028】

多官能性カルボン酸は、ジカルボン酸、トリカルボン酸またはポリカルボン酸であってよい。多官能性カルボン酸は、非置換であるか、または1個、2個または3個のヒドロキシル基、好ましくは1個のヒドロキシル基によって任意に置換されていてもよい。

20

【0029】

エステル化のために使用される脂肪族ジカルボン酸は、3 ~ 18 個の炭素原子の鎖長を有するべきである。それらは、例えば、マロン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、ジメチルグルタル酸、アジピン酸、トリメチルアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ヘキサデカン二酸、オクタデカン二酸およびそれらの無水物のように直鎖状または分枝鎖状であってよい。

【0030】

使用されるジカルボン酸は、二量体脂肪酸であってもよい。公知のように、これらは、12 ~ 22 個の炭素原子を有する不飽和脂肪酸の触媒二量化反応によって得られる非環式ジカルボン酸と環式ジカルボン酸との混合物である。

30

【0031】

二量体酸の調製および使用ならびにそれらの物理的および化学的特性については、刊行物「The Dimer Acids: The chemical and physical properties, reactions and applications」, Ed. E. C. Leonard; Humko Sheffield Chemical, 1975, Memphis, Tennが参照される。

【0032】

ジカルボン酸は、より少ない程度で、三官能性および多官能性カルボン酸を含有していてもよい。混合物の官能価は、2 ~ 2.5 モル平均値を超えるべきではない。

40

【0033】

さらに、多官能カルボン酸として、フタル酸、トリメリット酸およびピロメリット酸を使用してもよい。

【0034】

本発明による「ポリグリセロール」という用語は、グリセロールを含むポリグリセロールを包含する。したがって、量、質量などを計算するためには、グリセロール含有量を考慮する必要がある。グリセロールオリゴマーまたはポリグリセロールという用語は、直鎖状構造のほかに環式構造も包含する。

【0035】

50

適切なポリグリセロールは、特に、2未満、好ましくは3～6の平均縮合度を有するポリグリセロールである。これらは、例えば、高温でのグリセロールのアルカリ触媒縮合によって得られ、必要に応じて蒸留法によって所望の縮合度を有する留分を得ることができる工業用ポリグリセロール混合物である。他の方法によって、例えばエピクロロヒドリンまたはグリシドールから得られるポリグリセロールも適している。市販のポリグリセロールは、Solway, Spiga Nord, DaicelまたはLonzaのような会社から得ることができる。

【0036】

本発明によるポリグリセロール部分エステルでは、ポリグリセロールのヒドロキシル基の30～75%、好ましくは50～65%がエステル化される。それらは、初めに脂肪酸を使用して25～60%、好ましくは35～50%のエステル化度にエステル化され、第2のステップでは、ジカルボン酸を使用して30～75%、好ましくは50～65%の全エステル化度にエステル化される。親水性および親油性の分子比の適切な選択を通して、好適な生成物を得るために3～7のHLB値が目標とされる。

【0037】

HLB値は、分子が親水性または親油性である程度の尺度であり、分子の異なる領域の値を計算することによって決定される。本発明の目的のために、ポリグリセロール部分エステルのHLB値は、以下のように計算される：

$$HLB = (mp / (mp + ma)) * 20、$$

ここで、mpは、ポリグリセロールの質量であり、maは、ポリグリセロールエステルの合成において使用されるモノ-、ジ-およびポリカルボン酸のほかにポリヒドロキシ脂肪酸を含むカルボン酸混合物の質量である。例えば、100gのポリグリセロールを90gのモノカルボン酸および10gのジカルボン酸とでエステル化した場合、ポリグリセロールの重合度および使用されるカルボン酸の種類とは無関係に、 $(100g / (90g + 10g + 100g)) * 20 = 10$ のHLBが得られる。

【0038】

本発明では、ポリグリセロール部分エステルのポリグリセロール骨格が、2～8、好ましくは2.5～6、特に好ましくは3～4.5の平均重合度を含むことが重要である。所与のポリグリセロール部分エステルにおけるポリグリセロールのオリゴマー分布を決定するための適切な方法は、部分エステルの加水分解またはアルコール分解と、形成されたカルボン酸化合物からの結果として生じるポリグリセロールの分離と、誘導体化後のガスクロマトグラフィーによる分析とを含む。

【0039】

本発明によるポリグリセロール部分エステルは、それ自体既知の方法で、反応成分を加熱し、結果として生ずる反応水を蒸留により除去することによって調製することができる。この反応は、スルホン酸、リン酸もしくは亜リン酸などの酸性触媒、またはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の酸化物もしくは水酸化物、アルコラートもしくは塩などの塩基性触媒、またはスズ塩などのルイス酸によって促進することができる。しかしながら、触媒の添加は、必ずしも必要ではない。ポリグリセロール部分エステルは、好ましくは2ステップのプロセスで調製され、これもまた、それ自体公知の方法で行われる。第1のステップでは、ポリグリセロールは、単官能性脂肪酸または脂肪酸の一部を使用してエステル化される。脂肪酸の大部分またはすべてが反応した後、多官能性カルボン酸が、次いで添加され、エステル化反応が継続される。反応の進行は、例えば、反応水を除去することにより、酸価を測定することによって、または赤外分光法によって監視することができる。一般に、20未満、好ましくは10未満の最終生成物中での酸価が望ましい。5未満の酸価を有する生成物が特に好ましい。酸価は、DIN EN ISO 2114に従って測定される。

【0040】

SEC対ポリメチルメタクリレート(PMMA)標準によって測定された、特許請求されるポリグリセロール部分エステルの重量平均分子量 M_w は、2,000～15,000

g / m o l の範囲、好ましくは 4 , 0 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 g / m o l の範囲であり、多分散指数は、1 . 5 ~ 5、好ましくは 2 ~ 4 である。

【 0 0 4 1 】

本発明によるポリグリセロール部分エステルのOH価は、5 0 ~ 1 8 0 m g K O H / g の範囲、好ましくは 8 0 ~ 1 7 0 m g K O H / g の範囲、最も好ましくは 1 1 0 ~ 1 5 0 m g K O H / g の範囲である。OH価は、D I N 5 3 2 4 0 - 2 に従って測定される。

【 0 0 4 2 】

エンジン油の場合、有機ポリマー摩擦低減添加剤は、自動車エンジン油中で、潤滑油組成物の全重量に対して 0 . 2 ~ 5 重量%、好ましくは 0 . 3 ~ 3 重量%、さらにより好ましくは 0 . 5 ~ 2 重量%のレベルで存在する。

10

【 0 0 4 3 】

したがって、本発明の好ましい実施形態は、潤滑油組成物であって、

(a) 潤滑油組成物の全重量に対して 0 . 2 ~ 5 重量%、好ましくは 0 . 3 ~ 3 重量%、さらにより好ましくは 0 . 5 ~ 2 重量%のポリグリセロール部分エステルと、

(b) 潤滑油組成物の全重量に対して 8 5 ~ 9 9 . 8 重量%、好ましくは 8 7 ~ 9 9 . 7 重量%、さらにより好ましくは 8 8 ~ 9 9 . 5 重量%のAPIグループII、IIIおよびIVからなる群から選択される非極性ベースストックならびに/またはそれらの混合物と、

(c) 潤滑油組成物の全重量に対して 0 ~ 1 0 重量%の米国石油協会 (A P I) の定義に従ったグループVの極性エステル油とを含む潤滑油組成物に関する。

20

【 0 0 4 4 】

好ましい実施形態では、(a)、(b) および (c) は、足して 1 0 0 重量%となる。

【 0 0 4 5 】

本発明に従ったポリグリセロール部分エステルに加えて、本明細書に詳述される潤滑油組成物は、1 種以上の更なる添加剤を含んでもよい。これらの添加剤には、粘度指数 (V I) 向上剤、流動点降下剤、および分散剤からなる群から選択される分散剤 / 阻害剤 (D I) 添加剤、清浄剤、消泡剤、腐食防止剤、酸化防止剤、耐摩耗添加剤および極圧添加剤および更なる摩擦調整剤が含まれる。

30

【 0 0 4 6 】

適切な粘度指数向上剤は、例えば、ポリアルキル (メタ) アクリレートポリマー、エチレン - プロピレンコポリマー、スチレン - イソブレンコポリマー、水素添加スチレン - イソブレンコポリマー、ポリイソブチレン、および分散型粘度指数向上剤である。

【 0 0 4 7 】

適切な流動点降下剤は、例えば、ポリアルキル (メタ) アクリレートポリマーである。

【 0 0 4 8 】

適切な分散剤は、例えば、アルケニルスクシンイミド、アルケニルコハク酸エステル、他の有機化合物で修飾されたアルケニルスクシンイミド、エチレンカーボネートまたはホウ酸による後処理によって修飾されたアルケニルスクシンイミド、ペンタエリスリトール、フェナートサリチレートおよびそれらの後処理された類似体、アルカリ金属または混合アルカリ金属、アルカリ土類金属ボレート、水和アルカリ金属ボレートの分散液、アルカリ土類金属ボレートの分散液、ポリアミド無灰分散剤など、またはそのような分散剤の混合物である。

40

【 0 0 4 9 】

適切な清浄剤は、例えば、金属、特にアルカリ金属またはアルカリ土類金属、例えばバリウム、ナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウムおよびマグネシウムの、油性中性および高塩基性スルホネート、フェネート、硫化フェネート、チオホスホネート、サリチレートおよびナフテネート、ならびに他の油性カルボキシレートを含む金属清浄剤である。最も一般的に使用される金属は、カルシウムおよびマグネシウム (これらは両方と

50

も、潤滑剤中で使用される清浄剤中に存在していてもよい)、ならびにカルシウムおよび/またはマグネシウムとナトリウムとの混合物である。特に好都合な金属清浄剤は、20~450のTBNを有する中性および高塩基性カルシウムスルホネート、50~450のTBNを有する中性および高塩基性カルシウムフェネートおよび硫化フェネート、ならびに20~450のTBNを有する中性および高塩基性マグネシウムまたはカルシウムサリチレートである。高塩基性または中性またはその両方であるか否かに関わらず、清浄剤を組み合わせ使用することもできる。

【0050】

適切な消泡剤は、例えば、アルキル(メタ)アクリレートポリマー、シリコン油およびジメチルシリコンポリマーからなる群から選択される。

10

【0051】

適切な腐食防止剤は、多くの場合、防錆添加剤と金属不動態化剤/失活剤とに分類される。使用される防錆添加剤は、とりわけ、スルホネート、例えば、石油スルホネートまたは(多くの場合、高塩基性)合成アルキルベンゼンスルホネート、例えば、ジノニルナフテンスルホネート;カルボン酸誘導体、例えば、ラノリン(羊毛脂)、酸化パラフィン、ナフテン酸亜鉛、アルキル化コハク酸、4-ノニルフェノキシ-酢酸、アミドおよびイミド(N-アシルサルコシン、イミダゾリン誘導体);アミンで中和されたモノ-およびジアルキルホスフェート;モルホリン、ジシクロヘキシルアミンまたはジエタノールアミンである。金属不動態化剤/失活剤には、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、トルトリアゾール(Vanlube(登録商標)887または887Eなど)、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジアルキル-2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール;N,N'-ジサリチリデンエチレンジアミン、N,N'-ジサリチリデンプロピレンジアミン;ジアルキルジチオリン酸亜鉛およびジアルキルジチオカルバメートが含まれる。

20

【0052】

適切な酸化防止剤は、例えば、フェノール型(フェノール系)酸化防止剤であって、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、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、2,6-ジ-tert-1-ジメチルアミノ-p-クレゾール、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)などである。他の種類の酸化防止剤には、アルキル化ジフェニルアミン(例えば、BASfからのIrganox L-57)、金属ジチオカルバメート(例えば、ジチオカルバミン酸亜鉛)およびメチレンビス(ジブチルジチオカルバメート)が含まれる。

30

40

【0053】

適切な耐摩耗添加剤は、例えば、ホスフェート、ホスファイト、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である。

【0054】

適切な極圧添加剤は、例えば、ジアルキルジチオリン酸亜鉛(第一級アルキル、第二級アルキルおよびアリール型)、硫化油、硫化ジフェニル、トリクロロステアリン酸メチル、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である。

50

【0055】

本発明の第2の実施形態は、上記のような潤滑油組成物を含むエンジン油に関する。

【0056】

本発明の第3の実施形態は、上記のような潤滑油組成物を使用してエンジンを潤滑する方法に関する。

【0057】

本発明の第4の実施形態は、上記のような潤滑油組成物を適用/添加することによってエンジン内の摩擦を低減させる方法に関する。

【0058】

本発明を、以下の非限定的な実施例によって説明する。

10

【図面の簡単な説明】

【0059】

【図1】2時間の導入段階後のストライベック曲線測定を示す図である。

【0060】

実験部分

実施例1：欧州特許第1500427号明細書（EP1500427B1）の合成例2に従ったポリグリセロール、イソステアリン酸、セバシン酸およびポリ（ヒドロキシステアリン酸）から調製されたポリカルボン酸エステル

イソステアリン酸（91.1g、0.320mol）とポリ（ヒドロキシステアリン酸）（141.7g、0.120mol、酸価47mg KOH/g）との混合物を、窒素流通下でポリグリセロール（61.9g、0.121mol、ヒドロキシル価950mg KOH/g）を用いて240℃でエステル化した。この温度で2時間後、反応混合物の酸価は、10未満であった。次いで、混合物を130℃に冷却し、セバシン酸（20.2g、0.100mol）を添加し、混合物を240℃に再び加熱した。この温度で3時間後、5未満の酸価を有する粘性生成物を得た。

20

【0061】

比較例1：エトキシ化大豆油、オレイン酸および二量体酸から調製されたポリカルボン酸エステル

オキシラン[O]含有率6.3%のエポキシ化大豆油（300g、0.302mol）、オレイン酸（331g、1.18mol）および二量体酸（57.5g；0.101mol、約2%の一塩基酸、約96%の二量体酸および約2%の三量体酸および高級ポリ酸を含む）の混合物を、酸価が10mg KOH/g未満になるまで240℃に加熱した。

30

このポリマーの構造は、本発明によるポリグリセロール部分エステルとは異なり、したがって、本発明には包含されない。

【0062】

比較例2：ポリグリセロール、イソステアリン酸およびセバシン酸から調製されたポリカルボン酸エステル

イソステアリン酸72gとセバシン酸11gとの混合物を、窒素流通下で17gのポリグリセロール（平均重合度=3）と240℃でエステル化した。12の酸価に達したら、反応を冷却した。

40

このポリマーのOH価は、本発明による好適な範囲よりもはるかに低い。

【0063】

比較例3：

ポリマー摩擦調整剤Perfad（商標）3006であって、これは、Croda Inc. から市販されている（構造については米国特許出願公開第2013/0079536号明細書（US 2013/0079536）、国際公開第2011/107739号（WO 2011/107739 A1）および物理的性質についてはLube Magazine No. 120, April 2014, page 27を参照）。

このポリマーの構造は、本発明によるポリグリセロール部分エステルとは異なり、したがって、本発明には包含されない。

50

【0064】

比較例4：

Perfad (商標) 3050の希釈形態である、ポリマー摩擦調整剤Perfad (商標) 3057であって、これは、Croda Sucursal Colombiaから市販されている(構造については米国特許出願公開第2013/0079536号明細書(US 2013/0079536)、国際公開第2011/107739号(WO 2011/107739 A1)および物理的性質についてはLube Magazine No. 120, April 2014, page 27を参照)。

このポリマーの構造は、本発明によるポリグリセロール部分エステルとは異なり、したがって、本発明には包含されない。

10

【0065】

【表2】

第1表：実施例および比較例の物理データ

	HLB値	酸価 [mg KOH/g]	OH価 [mg KOH/g]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]
実施例1	~5	≤ 5	125-145	2600	6100
比較例1	-	9	24	4600	16000
比較例2	-	12	10-20	3200	10600
比較例3	-	1.2	-	-	-
比較例4	-	4 [*])	-	-	-

20

【0066】

M_nおよびM_wは、標準としてPMMA(ポリメチルメタクリレート)を使用したGPCにより測定したものである。

*) Perfad (商標) 3050の所与の値；Perfad (商標) 3057は、Perfad (商標) 3050の希釈形態である。

【0067】

すべてのポリマーを、米国石油協会(API)に従ったグループIII油であるNexbase 3043で希釈した。最終ブレンドは、100 (KV₁₀₀)で約4.45 cStの類似した動粘度を有する。

30

【0068】

比較例3および4については、0.5%の処理割合が製造業者によって推奨されている。

【0069】

【表 3】

第 1 表：試験したブレンドの粘度値

比較例 1	[重量%]	1				
比較例 2	[重量%]		1			
比較例 3	[重量%]			0.5		
比較例 4	[重量%]				0.5	
実施例 1	[重量%]					1
参照 Nexbase 3043	[重量%]	99	99	99.5	99.5	99
KV ₁₀₀	mm ² /s	4.49	4.45	4.48	4.43	4.48

(KV₁₀₀ = 動粘度 @ 100°C)

【 0 0 7 0 】

摩擦低減作用の測定：

1 0 0 の摩擦係数の測定は、P C S I n s t r u m e n t s のミニトラクションマシン (M T M) で行った。この試験は、スチールボールとスチールディスクによって形成される潤滑接触部において生じる摩擦レベルを評価することからなる。ボールとディスクの速度は、独立して設定される。ボールは、スチールディスクに対して転がり滑り状態で負荷および摩擦され、接触部は、完全に油に浸漬される。

【 0 0 7 1 】

各サンプルについて、試験を 2 つのステップで実施した：

【 0 0 7 2 】

1) 導入段階 (R u n I n p h a s e)

この段階では、下記の第 2 表に記載した条件を適用し、S R R は、滑り率を指す。このパラメーターを、2 時間の試験中一定に保ち、次のように定義した：

【数 2】

$\frac{|U_{Ball} - U_{Disc}|}{U}$ ここで、 $U_{Ball} - U_{Disc}$ は、滑り速度を表し、 U は、引き込み速度を表し、

$U = (U_{Ball} + U_{Disc})/2$ によって示される

【 0 0 7 3 】

10

20

30

【表 4】

第2表：導入段階における試験パラメーター

試験装置	PCS Instruments の MTM 2
ディスク	高度に研磨されたステンレス鋼 AISI 52100
	ディスク直径 46 mm
ボール	高度に研磨されたステンレス鋼 AISI 52100
	ボール直径 19.05 mm
平均速度	100 mm/s
温度	100°C
継続時間	2 時間
荷重	30N
SRR	50%

10

【0074】

2) ストライベック曲線評価

次いで、第3表に示す条件下で摩擦係数を測定することによってストライベックを得た。

【0075】

20

【表 5】

第3表：ストライベック曲線評価の条件

試験装置	PCS Instruments の MTM 2
ディスク	高度に研磨されたステンレス鋼 AISI 52100
	ディスク直径 46 mm
ボール	高度に研磨されたステンレス鋼 AISI 52100
	ボール直径 19.05 mm
平均速度	5 ~ 2500 mm/s
温度	100°C
荷重	30N
SRR	50%

30

【0076】

ストライベック曲線を、図1にプロットする。曲線 NB3043 - Ref は、Next base 3043 という名称の100%のグループIII油を含有する配合物を指す。

【0077】

図1：2時間の導入段階後のストライベック曲線測定

【0078】

40

実施例1により得られた摩擦低減率を%で表すために、定量化可能な結果を、以下のよう数値化して表すことができる：

台形公式を使用した滑り速度 0.005 ~ 2.5 m/s の範囲における摩擦値曲線の積分。この面積は、試験した全速度範囲にわたる「全摩擦」に対応している。面積が小さいほど、試験したポリマーの摩擦低減効果は大きくなる。

【0079】

そこから参照油に対して計算した摩擦低減率を、下記の第4表にまとめる。

【0080】

【表 6】

第 4 表 : 摩擦低減率の定量測定

	参照	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
面積 [mm/s]	99.239	51.079	62.675	71.354	65.109	86.581
参照に対する摩擦低減率 [%]	0	48.53	36.84	28.10	34.39	12.75

10

【0081】

第 4 表および図 1 のデータは、本発明のポリマーが、異なる化学反応を用いた従来技術の対応する比較ポリマーよりも摩擦低減率に関してはるかに優れた効果を有することを明示している。この効果は、下記の第 5 表に示すように、低速度領域でさらに一層顕著となる。

【0082】

20

低速度は、潤滑剤組成物を使用するための特に経済的関心事であることから、第 5 表は、0.005 ~ 0.090 m/s の滑り速度範囲内の摩擦値曲線の積分データを示す。

【0083】

測定した面積と、そこから参照油に対して計算した摩擦低減率とを、第 4 表に類似した形で第 5 表にまとめている。

【0084】

【表 7】

第 5 表 : 低周波における摩擦低減率の定量測定
(0.005 ~ 0.090 m/s)

	参照	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
面積 [mm/s]	7.863	1.855	4.429	5.464	3.405	4.025
低速度領域における参照に対する摩擦低減率 [%]	0	76.41	43.67	30.51	56.70	48.81

30

40

【0085】

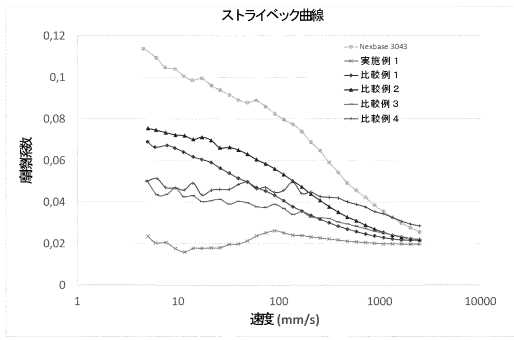
第 5 表のデータは、本発明のポリマーが、従来技術の対応する比較ポリマーよりも摩擦低減率に関して、はるかに優れた効果を有することを明示している。

【0086】

第 4 表に示す結果と比較して、本発明に従って使用するための潤滑剤組成物の摩擦増大作用は、低い滑り速度の範囲内で特にはっきりと示されることが分かる。

【図1】

2時間の導入段階後のストライバック曲線測定



フロントページの続き

- (74)代理人 100162880
弁理士 上島 類
- (72)発明者 シュテファン マイアー
ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット ランツクロンシュトラッセ 79
- (72)発明者 オリヴァー シュプリンガー
ドイツ連邦共和国 ヴェーゼル クルメ シュテューゲ 23
- (72)発明者 ジェニフェール オルザンジェ
ドイツ連邦共和国 フランクフルト・アム・マイン マウアーヴェーク 12
- (72)発明者 クラウス シモセク
ドイツ連邦共和国 ベンスハイム ズィークフリート-レンツ-ヴェーク 8
- (72)発明者 トーマス ダマシュケ
ドイツ連邦共和国 オツベアク イム ヴィーゼングルント 2
- (72)発明者 マークス シュテファン
ドイツ連邦共和国 プフングシュタット シュールシュトラッセ 47
- (72)発明者 ヤン マリアン フォン ホーフ
ドイツ連邦共和国 ボーフム クラウディウス-ヘーフエ 46

審査官 三須 大樹

- (56)参考文献 特開平01-139694(JP,A)
特表2001-501991(JP,A)
特開2005-041873(JP,A)
特開平10-114707(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10M 101/00 - 177/00
C10N 10/00 - 80/00