

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6559974号
(P6559974)

(45) 発行日 令和1年8月14日(2019.8.14)

(24) 登録日 令和1年7月26日(2019.7.26)

(51) Int. Cl. F 1
C 1 O M 163/00 (2006.01) C 1 O M 163/00
 C 1 O M 159/22 (2006.01) C 1 O M 159/22
 C 1 O M 135/18 (2006.01) C 1 O M 135/18
 C 1 O M 133/04 (2006.01) C 1 O M 133/04
 C 1 O M 129/10 (2006.01) C 1 O M 129/10

請求項の数 18 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-36261 (P2015-36261)	(73) 特許権者	500010875
(22) 出願日	平成27年2月26日(2015.2.26)		インフィニウム インターナショナル
(65) 公開番号	特開2015-160956 (P2015-160956A)		リミテッド
(43) 公開日	平成27年9月7日(2015.9.7)		イギリス オックスフォードシャー オー
審査請求日	平成30年1月5日(2018.1.5)		エックス13 6ピーピー アービングド
(31) 優先権主張番号	14/190, 151		ン ミルトン ヒル ピーオーボックス
(32) 優先日	平成26年2月26日(2014.2.26)		1
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)	(74) 代理人	100092093
			弁理士 辻居 幸一
		(74) 代理人	100082005
			弁理士 熊倉 禎男
		(74) 代理人	100084663
			弁理士 箱田 篤
		(74) 代理人	100093300
			弁理士 浅井 賢治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 潤滑油組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

1. 0質量%以下の、ASTM D874によって測定された硫酸灰分含有率を有する、ガソリン又はディーゼル内燃機関用潤滑油組成物であって、該組成物が、

(A) 潤滑油組成物の50質量%超の大量の潤滑粘度を持つオイル；

(B) 潤滑油組成物の全質量に基づいて0.1質量%以上、15質量%以下の少量添加剤としての、220mg/g KOH以上の、ASTM D2896によって測定されたTBNを持つ、1種またはそれ以上の油溶性または油分散性の過塩基性サリチル酸マグネシウム洗浄剤；および

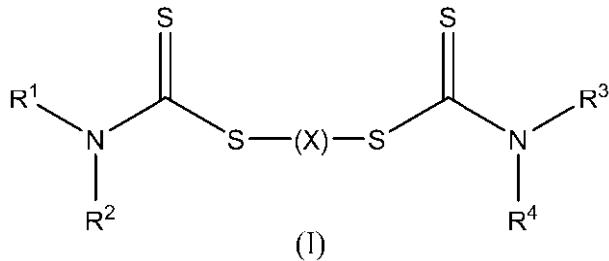
(C) 潤滑油組成物の全質量に基づいて0.1質量%以上、5.0質量%以下の少量添加剤としての、油溶性または油分散性の無灰アルキレンビス(ジヒドロカルビルジチオカルバメート)、

を含み、あるいはこれらを混合することにより製造されることを特徴とする、前記潤滑油組成物。

【請求項2】

前記無灰アルキレンビス(ジヒドロカルビルジチオカルバメート)が、以下の式(I)で表される化合物である、請求項1記載の潤滑油組成物：

【化 1】



ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、各々独立に、ここで使用された際の各出現位置において、 $C_1 \sim C_{30}$ ヒドロカルビル基を表し、

X は $C_1 \sim C_{20}$ アルキレン基を表す。

【請求項 3】

前記 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 が、各々独立に直鎖または分岐鎖 $C_1 \sim C_{16}$ アルキル基を表す、請求項 2 記載の潤滑油組成物。

【請求項 4】

前記 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 が、各々独立に $C_1 \sim C_{16}$ アルキル置換フェニル基または無置換フェニル基を表す、請求項 2 記載の潤滑油組成物。

【請求項 5】

前記 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 が同一である、請求項 2 ~ 4 の何れか 1 項に記載の潤滑油組成物。

【請求項 6】

前記 R^1 および R^3 が、各々独立に分岐鎖または直鎖 $C_1 \sim C_{16}$ アルキル基を表し、かつ前記 R^2 および R^4 が、各々独立に $C_1 \sim C_{16}$ アルキル置換フェニル基または無置換フェニル基を表す、請求項 2 記載の潤滑油組成物。

【請求項 7】

前記 X がメチレン基を表す、請求項 2 ~ 6 の何れか 1 項に記載の潤滑油組成物。

【請求項 8】

前記無灰アルキレンビス(ジヒドロカルビルジチオカルバメート)が、メチレンビス(ジブチルジチオカルバメート)である、請求項 1 ~ 7 の何れか 1 項に記載の潤滑油組成物。

【請求項 9】

前記 1 種またはそれ以上の過塩基性サリチル酸マグネシウム洗浄剤が、前記潤滑油組成物の全質量を基準として、0.05 質量%に等しいかまたはこれを超えるマグネシウム(ASTM D 5185)を該潤滑油組成物に与える、請求項 1 ~ 8 の何れか 1 項に記載の潤滑油組成物。

【請求項 10】

前記 1 種またはそれ以上の過塩基性サリチル酸マグネシウム洗浄剤が、前記潤滑油組成物中に存在する唯一の金属含有洗浄剤である、請求項 1 ~ 9 の何れか 1 項に記載の潤滑油組成物。

【請求項 11】

前記 1 種またはそれ以上の過塩基性サリチル酸マグネシウム洗浄剤が、少なくとも 300 mg / g KOH の TBN (ASTM D 2896) を有する、請求項 1 ~ 10 の何れか 1 項に記載の潤滑油組成物。

【請求項 12】

前記潤滑油組成物が、更に該潤滑油組成物の全質量を基準として、少なくとも 0.05 質量%の、アミン系抗酸化剤、フェノール系抗酸化剤またはこれらの組合せから選択される無灰抗酸化剤をも含む、請求項 1 ~ 11 の何れか 1 項に記載の潤滑油組成物。

【請求項 13】

前記潤滑油組成物が、更に、該潤滑油組成物の全質量を基準として、少なくとも 10 ppm のモリブデン(ASTM D 5185)を該潤滑油組成物に与える、油溶性または油

10

20

30

40

50

分散性有機モリブデン化合物を含む、請求項 1 ~ 1 2 の何れか 1 項に記載の潤滑油組成物。

【請求項 1 4】

前記組成物の全質量を基準として、ASTM D 5 1 8 5 により測定して 0 . 0 2 ~ 0 . 1 2 質量%のリンを導入するのに有効な少量添加剤として、ジヒドロカルビルジチオリン酸金属塩をさらに含む、請求項 1 ~ 1 3 の何れか 1 項に記載の潤滑油組成物。

【請求項 1 5】

前記組成物の全質量を基準として、ASTM D 5 1 8 5 により測定して 0 . 0 2 質量%以上、0 . 0 9 質量%以下の量のリンを含む、請求項 1 ~ 1 4 の何れか 1 項に記載の潤滑油組成物。

10

【請求項 1 6】

請求項 1 ~ 1 5 の何れか 1 項に記載の潤滑油組成物を用いて、ガソリン又はディーゼル内燃機関を潤滑する工程を含むことを特徴とする、該機関を潤滑する方法。

【請求項 1 7】

ガソリン又はディーゼル内燃機関の潤滑における、潤滑油組成物の全質量を基準として 0 . 1 質量%以上の有効な少量添加剤としての、請求項 1 ~ 1 5 の何れか 1 項において定義された 1 種またはそれ以上の油溶性または油分散性の過塩基性サリチル酸マグネシウム洗浄剤 (B) の使用であって、前記潤滑油組成物の全質量を基準として 0 . 1 質量%以上の有効な少量添加剤としての請求項 1 ~ 1 5 の何れか 1 項において定義された油溶性または油分散性の無灰アルキレンビス (ジヒドロカルビルジチオカルバメート) (C) との組合せによる使用であり、前記潤滑油組成物の 5 0 質量%を超える大量の潤滑粘度のオイルを含有する前記潤滑油組成物中での使用であり、該機関の動作中の、前記潤滑油組成物のドレイン間隔を延長するための使用。

20

【請求項 1 8】

前記ドレイン間隔が、マック T - 1 2 エンジンテスト手順 (ASTM D 7 4 2 2) に従って測定されたものとしての、該機関の動作中の該潤滑油組成物の T B N / T A N 交叉点に至るまでにかかる時間を表す、請求項 1 7 記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

30

本発明は、長期ドレイン間隔用途にとって適した、低レベルの硫酸灰分を含む自動車用潤滑油組成物に関する。より詳しくは、本発明は、ガソリン(火花点火式)およびディーゼル(圧縮点火式)内燃機関、特にディーゼルエンジン、クランクケース潤滑において使用するためのこのような自動車用潤滑油組成物、およびこのような潤滑油組成物における、該組成物のドレイン間隔を延長するための添加剤の使用に係り、該クランクケース潤滑において、このような組成物はクランクケース用潤滑剤と呼ばれる。

特に、排他的ではないが、本発明は、自動車用潤滑油組成物、特にヘビーデューティディーゼル(HDD)エンジンにおいて使用するための自動車用潤滑油組成物に係り、該潤滑油組成物は、低レベルの硫酸灰分、および好ましくは低レベルのリン、および更には低レベルの硫黄を含み、これらは、使用に際して、該潤滑剤に関する延長されたTBN/TAN交叉点に至る時間を示し、それによって該潤滑剤のドレイン間隔を延長する。

40

【背景技術】

【0 0 0 2】

クランクケース用潤滑剤は、内燃機関における一般的な潤滑のために使用されるオイルであり、該内燃機関では、一般にオイルパンが、該機関のクランクケースの下方に位置しており、またここに循環オイルが戻ってくる。幾つかの目的で、クランクケース用潤滑剤中に添加剤を含むことは周知である。

オイルの保全の重要視およびよりメンテナンスフリー性の高い自動車に対する要求の高まりにつれて、エンジンの耐久性および性能を損なうことなしに、クランクケース用潤滑剤のドレイン間隔を延長しようとの動向がある。典型的に、クランクケース用潤滑剤は、

50

これが新しい場合には、比較的高い全塩基価(TBN)および比較的低い全酸価(TAN)を持つ。潤滑剤のTBNは、該潤滑剤中の塩基性成分の量に係る尺度に相当し、また該潤滑剤が、その使用中にこれを汚染する、その中に生成される酸性種および酸性燃焼生成物を中和する該潤滑剤の能力に関する指標を与える。潤滑剤のTANは、該潤滑剤中に存在する酸性種の量に係る尺度に相当する。

【 0 0 0 3 】

より詳しくは、潤滑剤のTBN値は、該潤滑剤1g中に存在する上記塩基性成分を中和するのに必要とされる、水酸化カリウムのミリグラム数に等価な数値によって表される酸の量であり、またこれは潤滑剤の単位グラム当たりのKOHのミリグラム数(mg/g KOH)として表される。典型的には、比較的高いTBNを持つ潤滑剤は、より低いTBNを持つ潤滑剤よりも大きな、使用中に該潤滑剤を汚染する、その中に生成される酸性種および酸性燃焼生成物を中和する能力を持つ。通常、潤滑剤中に存在する金属-含有または灰分-生成洗浄剤が、該潤滑剤に対してそのTBNの大部分を与え、該金属-含有洗浄剤は、析出物を減じかつ除去するための洗浄剤および酸中和剤両者として機能し、それにより磨耗および腐蝕を減じ、かつエンジン寿命を延長する。

10

潤滑剤のTANは、該潤滑剤1g中に存在する酸性種を中和するのに要する水酸化カリウムのmg数であり、またこれは潤滑剤1g当たりのKOHのミリグラム数(mg/g KOH)として表される。相対的に高いTANを持つ潤滑剤は、より低いTANを持つ潤滑剤よりも多くの酸性種の存在を示している。

【 0 0 0 4 】

20

潤滑剤が新鮮な場合、そのTBNは比較的高く、しかもそのTANは比較的低い。使用に際して、酸性種が該潤滑剤内に生成され、該潤滑剤は燃焼による酸性種で汚染されることになる。このような酸性種は、該潤滑剤中の塩基性成分(例えば、上記金属-含有洗浄剤)によって中和され、それにより該潤滑剤のTBNを減じる。該潤滑剤をより長期間に渡り使用するほど、一般的傾向として、TBNにおける減少およびTANにおける増大が見られる。使用に際して、該潤滑剤のTBNおよびTANが同等になる点(ここでは「TBN/TAN交叉点(cross-over point)」と称する)に至るのにかかる時間は、該潤滑剤の有効なオイル交換間隔を決定するための一尺度に相当する。というのは、該潤滑剤中で生成され、あるいは該潤滑剤を汚染する可能性のある酸性種を中和する能力を、該潤滑剤はもはや持たないからである。事実、様々な研究は、TANがTBNを超える場合、機関の磨耗および/または腐蝕が異常に高い速度で促進される恐れがあることを示した。従って、潤滑剤のドレイン間隔を延長するためには、使用に際して、上記TBN/TAN交叉点に至るのにかかる時間を延長することが望ましい。

30

【 0 0 0 5 】

潤滑剤の上記ドレイン間隔を延長しようとの願望とあいまって、環境的な関心事および汚染制御デバイス(例えば、3元触媒コンバータおよび粒状物質トラップ)との相溶性の保証両者のために、該潤滑剤における硫酸灰分、リンおよび硫黄の含有率を減じるためのたゆまない努力がなされている。欧州における、ACEA E6 SAPS(硫酸灰分、リンおよび硫黄)制限を満たす潤滑剤および米国における、API CJ-4 SAPS制限を満たす潤滑剤において、処方物における上記灰分-含有耐摩耗剤により与えられる灰分と、上記洗浄剤により与えられる灰分との合計量は、1.0質量%に等しいかまたはそれ未満でなければならない。灰分レベルに関するこの厳格な制限を満たす必要性および更に十分な洗浄性能を与える必要性は、典型的に、配合者を、洗浄剤過塩基性レベルの低減へと導いた。しかしながら、過塩基化の量における低減は、典型的に該潤滑剤の酸中和能力を減じ、これは、使用に際して、上記TBN/TAN交叉点に至るのにかかる時間を減じ、それにより該潤滑剤の最大ドレイン間隔を短縮する可能性がある。

40

従って、ACEA E6およびAPI CJ-4規格に係る灰分の制限(即ち、ASTM D874によって決定されたものとして、1.0質量%に等しいかまたはそれ未満の硫酸灰分レベル)を満足し、かつ使用に際して、該潤滑剤に関する上記TBN/TAN交叉点に至るのにかかる時間を延長し、それによって該潤滑剤のドレイン間隔を延長する潤滑油組成物を、特定、確認する必要が

50

ある。

【発明の概要】

【0006】

驚いたことに、潤滑油組成物において、過塩基性サリチル酸マグネシウム洗浄剤と無灰アルキレンビス(ジヒドロカルビルジチオカルバメート)添加剤成分との組合せを使用することにより、ASTM D874によって決定された値として1.0質量%に等しいかまたはそれ未満という低い硫酸灰分レベルを持つ潤滑油組成物を処方することが可能となり、これがその使用に際して、該潤滑剤に関する上記TBN/TAN交叉点に至るのにかかる時間を実質的に延長し、それによって該潤滑剤のドレイン間隔が延長されることを見出した。

即ち、第一の局面によれば、本発明は、ASTM D874によって測定された値としての、1.0質量%に等しいかまたはそれ未満なる硫酸灰分含有率を持つ潤滑油組成物を提供するものであり、該組成物は、

(A) 大量の潤滑粘度を持つオイル；

(B) 有効な少量添加剤としての、220mg/g KOHに等しいかまたはこれを超える、ASTM D2896によって測定された値としてのTBNを持つ、1種またはそれ以上の油溶性または油分散性の過塩基性サリチル酸マグネシウム洗浄剤；および

(C) 有効な少量添加剤としての、油溶性または油分散性の無灰アルキレンビス(ジヒドロカルビルジチオカルバメート)、

を含み、あるいはこれらを混合することにより製造される。

【0007】

好ましくは、本発明による潤滑油組成物は、クランクケース用潤滑剤である。より一層好ましくは、本発明による潤滑組成物は、ヘビーデューティーディーゼルエンジンにおいて使用するのに適している。

第二の局面によれば、本発明は、火花点火式または圧縮点火式内燃機関の潤滑方法を提供するものであり、該方法は、本発明の上記第一の局面に従って定義された如き潤滑油組成物を用いて、該機関を潤滑する工程を含む。

第三の局面によれば、本発明は、大量の潤滑粘度を持つオイルを含有する潤滑油組成物の、TBN/TAN交叉点に至るのにかかる時間を延長する(即ち、該潤滑油組成物のドレイン間隔を延長する)方法を提供するものであり、該方法は、該潤滑油組成物と、有効な少量添加剤としての、本発明の上記第一の局面に従って定義された如き、1種またはそれ以上の油溶性または油分散性の過塩基性サリチル酸マグネシウム洗浄剤(B)および有効な少量添加剤としての、本発明の該第一の局面に従って定義された如き、油溶性または油分散性の無灰アルキレンビス(ジヒドロカルビルジチオカルバメート)(C)とを混合し、火花点火式または圧縮点火式内燃機関を、該潤滑油組成物で潤滑する工程を含む。

【0008】

第四の局面によれば、本発明は、火花点火または圧縮点火式内燃機関を潤滑する際の、大量の潤滑粘度を持つオイルを含有する潤滑油組成物における、該機関の動作中の該潤滑油組成物のドレイン間隔を延長するための、有効な少量添加剤としての、本発明の上記第一の局面に従って定義された如き油溶性または油分散性の無灰アルキレンビス(ジヒドロカルビルジチオカルバメート)(C)との組合せによる、有効な少量添加剤としての、本発明の該第一の局面に従って定義された如き1種またはそれ以上の油溶性または油分散性の過塩基性サリチル酸マグネシウム洗浄剤(B)の使用を提供する。

第五局面によれば、本発明は、火花点火または圧縮点火式内燃機関を潤滑する際の、大量の潤滑粘度を持つオイルを含有する潤滑油組成物における、該機関の動作中の該潤滑油組成物のTBN/TAN交叉点に至るのにかかる時間を延長するための、有効な少量添加剤としての、本発明の上記第一の局面に従って定義された如き油溶性または油分散性の無灰アルキレンビス(ジヒドロカルビルジチオカルバメート)(C)との組合せによる、有効な少量添加剤としての、本発明の該第一の局面に従って定義された如き1種またはそれ以上の油溶性または油分散性の過塩基性サリチル酸マグネシウム洗浄剤(B)の使用を提供する。

【0009】

適切には、本発明の上記第三および第五局面において定義された如き潤滑油組成物のTBN/TAN交叉点に至るのにかかる時間および本発明の上記第四の局面において定義された如き潤滑油組成物のドレイン間隔は、本明細書において説明するように、拡張されたマック(Mack) T-12エンジンテスト手順(ASTM D7422)を用い、また少なくとも該TBN/TAN交叉点に至るまで、該テストを行うことにより測定され、また該間隔は、上記TBNがTANと同等になる最も早い特定の25時間サンプリングポイントに達するまでの経過時間を表し、あるいは特定の25時間サンプリングポイントにおいて、該TBN/TAN交叉点と厳密に遭遇しない場合には、該TBNがTAN以下に低下する、最初の25時間サンプリングポイントに至るまでの経過時間を表す。

好ましくは、本発明の上記第三および第五局面において定義された如き、潤滑油組成物のTBN/TAN交叉点に至るのにかかる時間は、マックT-12エンジンテスト手順(ASTM D7422)を用い、また本明細書において説明するように、該TBN/TAN交叉点に至るまで、該テストを使用することにより測定されたものとして、400時間を超え、より好ましくは425時間に等しいかまたはこれを超え、最も好ましくは450時間に等しいかまたはこれを超える。

好ましくは、本発明の上記第四の局面において定義された如き潤滑油組成物のドレイン間隔は、本明細書において説明するように、マックT-12エンジンテスト手順(ASTM D7422)を用い、また該TBN/TAN交叉点に至るまで、該テストを実施することにより測定された時間として、400時間を超え、より好ましくは425時間に等しいかまたはこれを超え、最も好ましくは450時間に等しいかまたはこれを超える。

【0010】

好ましくは、本発明の上記第二、第三、第四および第五の局面において定義された如きエンジンは、圧縮点火式内燃機関(即ち、ディーゼルエンジン)、より好ましくはヘビードューティディーゼルエンジンである。

好ましくは、本発明の上記第一の局面に係るおよび本発明の上記第二、第三、第四および第五の局面において定義した如き潤滑油組成物における上記1種またはそれ以上の過塩基性サリチル酸塩洗浄剤は、該潤滑油組成物中に存在する唯一の金属含有洗浄剤である(即ち、該潤滑油組成物中に存在する該唯一の金属含有洗浄剤は、上記1種またはそれ以上の過塩基性金属サリチレート洗浄剤である)。より好ましくは、該潤滑油組成物中に存在する該唯一の金属含有洗浄剤は、上記1種またはそれ以上の過塩基性サリチル酸マグネシウム洗浄剤である。

好ましくは、本発明の上記第一の局面に係るおよび本発明の上記第二、第三、第四および第五の局面において定義した如き潤滑油組成物は、更に有効な少量添加剤としての、抗酸化剤をも含む。より好ましくは、該抗酸化剤は、アミン系抗酸化剤、好ましくは芳香族アミン系抗酸化剤、フェノール系抗酸化剤またはこれらの組合せ、特に芳香族アミン系抗酸化剤を含む。本発明の該第一の局面に係るおよび本発明の該第二、第三、第四および第五の局面において定義した如き極めて好ましい潤滑油組成物において、該潤滑油組成物は、芳香族アミン系およびフェノール系抗酸化剤両者を含む。適切には、該抗酸化剤は、無灰抗酸化剤である。

【0011】

好ましくは、本発明の上記第一の局面に係るおよび本発明の上記第二、第三、第四および第五の局面において定義した如き潤滑油組成物は、更に有効な少量添加剤としての、油溶性または油分散性の有機モリブデン化合物をも含む。適切には、該有機モリブデン化合物が存在する場合、この化合物は、該組成物の全質量を基準として、少なくとも10ppmのモリブデン(ASTM D5185)を含む本発明の潤滑油組成物を与える。

好ましくは、本発明の上記第一の局面に係るおよび本発明の上記第二、第三、第四および第五の局面において定義した如き潤滑油組成物は、更に有効な少量添加剤成分として、ジヒドロカルビルジチオホスフェート金属塩をも含む。

好ましくは、本発明の上記第一の局面に係るおよび本発明の上記第二、第三、第四および第五の局面において定義した如き潤滑油組成物は、更に、添加剤成分(B)および(C)以外の、有効な少量での、1種またはそれ以上の補助添加剤(例えば、5~25質量%、好ましく

10

20

30

40

50

は5～18質量%、より好ましくは7～15質量%の、1種またはそれ以上の該補助添加剤)を含み、該補助添加剤は無灰分散剤、金属洗浄剤、腐蝕防止剤、抗酸化剤、流動点降下剤、磨耗防止剤、摩擦調整剤、解乳化剤、消泡剤および粘度調整剤から選択される。

好ましくは、本発明の潤滑油組成物は、ASTM D874によって測定した値として、0.95質量%に等しいかまたはそれ未満の硫酸灰分含有率を持つ。

【0012】

好ましくは、本発明の潤滑油組成物は、低レベルのリンを含む。適切には、該潤滑油組成物は、その全質量を基準として、0.12質量%に等しいかまたはそれ未満、好ましくは0.11質量%まで、より好ましくは0.10質量%に等しいかまたはそれ未満、より一層好ましくは0.09質量%に等しいかまたはそれ未満、より一層好ましくは0.08質量%に等しいかまたはそれ未満、最も好ましくは0.06質量%に等しいかまたはそれ未満なる量(ASTM D5185)にてリンを含有する。適切には、該潤滑油組成物は、その全質量を基準として、0.02質量%に等しいかまたはこれを超え、好ましくは0.03質量%に等しいかまたはこれを超える量(ASTM D5185)にてリンを含有する。

10

典型的には、上記潤滑油組成物は、低レベルの硫黄を含むことができる。好ましくは、該潤滑油組成物は、その全質量を基準として、0.4質量%まで、より好ましくは0.3質量%までの量(ASTM D2622)にて硫黄を含む。

適切には、上記潤滑油組成物は、4～15なる範囲、好ましくは5～15なる範囲の、ASTM D2896に従って測定された値としての、全塩基価(TBN)を持つことができる。

【0013】

20

本明細書において、以下のような用語および表現は、これらが使用される場合には、以下に与えられる意味を持つ：

「活性成分」または「(a.i.)」なる用語は、希釈剤または溶媒以外の添加物質を意味する。

「含む(comprising)」またはそのあらゆる同語源の用語は、述べられた特徴、工程、または整数または成分の存在を特定するが、1またはそれ以上の他の特徴、工程、整数、成分またはその集団の存在または付加を妨げるものではない。「からなる(consists of)」または「から本質的になる(consists essentially of)」またはその同語源の表現は、「含む(comprises)」またはその同語源に含めることができ、ここで「から本質的になる」とは、様々な物質を含むことを可能とするが、該物質は、該表現が適用される組成物の諸特性に実質上影響を及ぼさないものである。

30

「ヒドロカルビル」とは、水素および炭素原子を含む化合物の化学基であり、また該化合物の残部に、炭素原子を介して直接結合している該化学基を意味する。該基は、1またはそれ以上の、炭素および水素以外の原子を含むことができるが、これら原子が、本質的に該基のヒドロカルビル特性に影響しないことを条件とする。当業者は適切な基を認識しているであろう(例えば、ハロ、特にクロロおよびフルオロ、アミノ、アルコキシ、メルカプト、アルキルメルカプト、ニトロ、ニトロソ、スルホキシ基等)。特に述べない限り、好ましくは、該基は水素および炭素原子から本質的になり、より好ましくは水素および炭素原子のみからなる。好ましくは、該ヒドロカルビル基は、脂肪族ヒドロカルビル基を含む。該用語「ヒドロカルビル」とは、ここにおいて定義されるような、「アルキル」、「アルケニル」、「アルキニル」および「アリール」を含む。

40

【0014】

「アルキル」とは、上記化合物の残部に単一の炭素原子を介して直接結合している、 C_1 ～ C_{30} 、好ましくは C_1 ～ C_{12} のアルキル基を意味する。特に述べない限り、十分な数の炭素原子が存在する場合、アルキル基は、直鎖(即ち、分岐されていない)または分岐したものであり得、また環式、非環式または部分環式/非環式であり得る。好ましくは、該アルキル基は、直鎖または分岐した非環式アルキル基を含む。アルキル基の代表的な例は、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ジメチルヘキシル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペ

50

ンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、イコシル(icosyl)およびトリアコンチルを含むが、これらに限定されない。

「アルケニル」とは、少なくとも一つの炭素-炭素間二重結合を含み、かつ上記化合物の残部に、単一の炭素原子を介して直接結合しており、さもなくば「アルキル」として定義される、 $C_2 \sim C_{30}$ 、好ましくは $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基を意味する。

「アルキニル」とは、少なくとも一つの炭素-炭素間三重結合を含み、また前記化合物の残部に、単一の炭素原子を介して直接結合しており、またさもなくば「アルキル」として定義される、 $C_2 \sim C_{30}$ 、好ましくは $C_2 \sim C_{12}$ の基を意味する。

【0015】

「アリール」とは、場合により1またはそれ以上のアルキル基、ハロ、ヒドロキシル、アルコキシおよびアミノ基によって置換されている、 $C_6 \sim C_{18}$ 、好ましくは $C_6 \sim C_{10}$ 芳香族基を意味し、これは単一の炭素原子を介して上記化合物の残部に直接結合している。好ましいアリール基は、フェニルおよびナフチル基およびこれらの置換誘導体、特にフェニルおよびそのアルキル置換誘導体を含む。

10

「アルキレン」とは、直鎖または分岐鎖であり得る、 $C_1 \sim C_{20}$ 、好ましくは $C_1 \sim C_{10}$ の二価の飽和脂肪族基を意味する。アルキレンの代表的な例は、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、デシレン、1-メチルエチレン、1-エチルエチレン、1-エチル-2-メチルエチレン、1,1-ジメチルエチレンおよび1-エチルプロピレンを含む。

「ハロ」または「ハロゲン」はフルオロ、クロロ、プロモおよびヨードを含む。

20

本明細書において使用する「油性」または「油分散性」、またはその同語源の用語は、必ずしも上記化合物または添加剤が可溶性、溶解性、混和性であり、またはこれらがあらゆる比率にて該オイル中に懸濁し得ることを示すものではない。しかし、これら用語は、該化合物または添加剤が、例えば、オイルが使用される環境内で、その意図された効果を発揮するのに十分な程度まで、該オイルに対して可溶性でありまたは安定に分散し得ることを意味する。その上、他の添加剤の付随的な配合が、望ましい場合には、より高レベルのある特定の添加剤の配合をも可能とする可能性がある。

【0016】

ある添加剤に関連する「無灰」とは、該添加剤が金属を含まないことを意味する。

ある添加剤に関連する「灰分-含有」とは、該添加剤が金属を含むことを意味する。

30

潤滑油組成物に関連する「TBN/TAN交叉点(cross-over point)」とは、該潤滑油組成物のTBN(ASTM D4739)およびTAN(ASTM D664)が同等、等価である場合を意味する。

本明細書において使用し、潤滑油組成物と関連する「ドレイン間隔(drain interval)」とは、使用に際して、上記TBN/TAN交叉点に至るのにかかる時間を表す。

潤滑油組成物に関連する「ドレイン間隔を延長する」および「TBN/TAN交叉点に至るのにかかる時間を延長する」とは、有効な少量添加剤としての、本発明の上記第一局面に従って定義されたような、油性または油分散性の無灰アルキレンビス(ジヒドロカルビルジチオカルバメート)(C)との組合せで、有効な少量添加剤としての、本発明の該第一局面に従って定義されたような、1種またはそれ以上の油性または油分散性の過塩基性サリチル酸マグネシウム洗浄剤(B)を使用することにより、使用に際して、潤滑油組成物のTBN/TAN交叉点に至るのにかかる時間が、該油性または油分散性の無灰アルキレンビス(ジヒドロカルビルジチオカルバメート)(C)を含まない同等の潤滑油組成物と比較して、長くなることを意味する。

40

「大量」とは、組成物の50質量%を超えることを意味する。

【0017】

「少量」とは、述べられている添加剤についておよびある組成物中に存在する全ての添加剤の全質量について表され、また該添加剤または複数の添加剤の活性成分として計算された、該組成物の50質量%未満を意味する。

ある添加剤に関連する「有効な少量」とは、該潤滑油組成物の50質量%未満のこのような添加剤の量であって、該添加剤が上記所定の技術的効果をもたらす量を意味する。

50

「ppm」とは、上記潤滑油組成物の全質量を基準とする、質量基準の百万部当たりの部を意味する。

上記潤滑油組成物の、あるいは一添加剤成分の「金属含有率」、例えばマグネシウム含有率、モリブデン含有率または全金属含有率(即ち、全ての個々の金属含有率の総和)は、ASTM D5185によって測定される。

ある添加剤成分に関連するまたは本発明の新鮮な潤滑油組成物(即ち、未使用の潤滑油組成物)の「TBN」は、ある潤滑油組成物のTBN/TAN交叉点を測定する際の、該潤滑油組成物のTBNの測定を除き、ASTM D2896によって測定されるような全塩基価を意味する。

潤滑油組成物のTBNは、該潤滑油組成物のTBN/TAN交叉点を測定する場合、ASTM D4739によって測定される全塩基価を意味する。

「TAN」とは、ASTM D664によって測定されるような全酸価数を意味する。

「リン含有率」は、ASTM D5185によって測定される。

「硫黄含有率」は、ASTM D2622によって測定される。および

「硫酸灰分含有率」は、ASTM D874によって測定される。

【0018】

報告されている全ての百分率は、特に述べない限り、活性成分を基準とする、即ちキャリアまたは希釈油とは無関係の、質量%である。

また、本質的に並びに最適および習慣的に使用される様々な成分は、処方、保存または使用条件の下で反応する可能性があり、また本発明が、任意のこのような反応の結果として得ることのできるまたは該反応の結果得られる生成物をも提供するものであることを理解するであろう。

更に、本明細書において示された任意の上限および下限の量、範囲および比の限界は、独立に組み合わせることができるものと理解される。

また、本発明の各局面に係る好ましい特徴は、本発明の他のあらゆる局面に係る好ましい特徴と見做されることが理解されよう。従って、本発明の一局面に係る好ましいおよびより好ましい特徴は、本発明の同一の局面または異なる局面に関する他の好ましいおよび/またはより好ましい特徴と、独立に組み合わせることができる。

【発明を実施するための形態】

【0019】

今から、適当な場合には、本発明の各局面および全ての局面に関する本発明の特徴を、以下においてより詳しく説明する。

潤滑粘度を持つオイル(A)

この潤滑粘度を持つオイル(時には、「ベースストック」または「ベースオイル」と呼ばれる)は、潤滑剤の主要な液状成分であり、そこに、例えば最終的な潤滑剤(または潤滑剤組成物)を製造するために、添加剤およびことにより他のオイルがブレンドされる。ベースオイルは、濃厚物を製造するために、並びにこれから潤滑油組成物を製造するために有用であり、また天然(植物、動物または鉱物)および合成潤滑油およびこれらの混合物から選択することができる。

上記ベースストック群は、アメリカ石油協会(American Petroleum Institute; API)の刊行物「エンジンオイルのライセンスおよび認証システム(Engine Oil Licensing and Certification System)」, インダストリーサービスズ部門(Industry Services Department), 第14版, 1996年12月, 補遺1, 1998年12月において定義されている。典型的には、該ベースストックは、好ましくは100 にて3~12mm²/s、より好ましくは4~10mm²/s、最も好ましくは4.5~8mm²/s(cSt)なる粘度を持つであろう。

【0020】

本発明における上記ベースストックおよびベースオイルに関する定義は、アメリカ石油協会の刊行物「エンジンオイルのライセンスおよび認証システム」, インダストリーサービスズ部門, 第14版, 1996年12月, 補遺1, 1998年12月においてみられる定義と同一である。該刊行物は、ベースストックを以下のように分類している:

a) グループIのベースストックは、90%未満の飽和物および/または0.03%を超える硫

10

20

30

40

50

黄を含み、かつ以下の表E-1において指定されたテスト法を用いて得た、80に等しいかまたはこれを超えるおよび120未満の粘度指数を有している。

b) グループIIのベースストックは、90%に等しいかまたはこれを超える飽和物および0.03%に等しいかまたはそれ未満の硫黄を含み、かつ以下の表E-1において指定されたテスト法を用いて得た、80に等しいかまたはこれを超えるおよび120未満の粘度指数を有している。

c) グループIIIのベースストックは、90%に等しいかまたはこれを超える飽和物および0.03%に等しいかまたはそれ未満の硫黄を含み、かつ以下の表E-1において指定されたテスト法を用いて得た、120に等しいかまたはこれを超える粘度指数を有している。

d) グループIVのベースストックは、ポリ -オレフィン (PAO) である。

e) グループVのベースストックは、グループI、II、III、またはIVには含まれない他の全てのベースストックを含む。

【0021】

【表1】

表E-1：ベースストックに関する分析法

特性	テスト法
飽和物	ASTM D 2007
粘度指数	ASTM D 2270
硫黄	ASTM D 2622
	ASTM D 4294
	ASTM D 4927
	ASTM D 3120

【0022】

好ましくは、上記潤滑粘度を持つオイルは、その全質量を基準として、10質量%に等しいかまたはこれを超える、より好ましくは20質量%に等しいかまたはこれを超える、より一層好ましくは25質量%に等しいかまたはこれを超える、更に一層好ましくは30質量%に等しいかまたはこれを超える、更に一層好ましくは40質量%に等しいかまたはこれを超える、更に一層好ましくは45質量%に等しいかまたはこれを超える、グループIIまたはグループIIIのベースストックを含む。より一層好ましくは、該潤滑粘度を持つオイルは、その全質量を基準として、50質量%を超える、好ましくは60質量%に等しいかまたはこれを超える、より好ましくは70質量%に等しいかまたはこれを超える、より一層好ましくは80質量%に等しいかまたはこれを超える、更に一層好ましくは90質量%に等しいかまたはこれを超える、グループIIまたはグループIIIのベースストックを含む。最も好ましくは、該潤滑粘度を持つオイルは、グループIIまたはグループIIIのベースストックから本質的になる。幾つかの態様において、該潤滑粘度を持つオイルは、グループIIまたはグループIIIのベースストック単独からなっている。後者の場合において、該潤滑油組成物中に含まれる添加剤は、グループIIまたはグループIIIのベースストック以外のキャリアオイルを含み得ることが認識される。

【0023】

本発明の潤滑油組成物中に含めることのできる他の潤滑粘度を持つオイルを、以下において詳述する：

天然油は動物および植物油(例えば、ヒマシ油およびラード油)、液状石油オイルおよびパラフィン系、ナフテン系および混合パラフィン-ナフテン型の水素化精製、溶媒処理ミネラル潤滑油を含む。石炭またはシェール由来の潤滑粘度を持つオイルも、有用なベースオイルである。

合成潤滑油は、炭化水素油、例えば重合および共重合されたオレフィン(例えば、ポリブチレン、ポリプロピレン、プロピレン-イソブチレンコポリマー、塩素化ポリブチレン、ポリ(1-ヘキセン)、ポリ(1-オクテン)、ポリ(1-デセン)；アルキルベンゼン(例えば、

ドデシルベンゼン、テトラデシルベンゼン、ジノニルベンゼン、ジ(2-エチルヘキシル)ベンゼン)；ポリフェノール(例えば、ピフェニル、ターフェニル、アルキル化ポリフェノール)；およびアルキル化ジフェニルエーテルおよびアルキル化ジフェニルスルフィド、およびこれらの誘導体、類似体および同族体を含む。

【0024】

合成潤滑油のもう一つの適当な群は、ジカルボン酸(例えば、フタル酸、コハク酸、アルキルコハク酸およびアルケニルコハク酸、マレイン酸、アゼライン酸、スベリン酸、セバシン酸、フマル酸、アジピン酸、リノール酸ダイマー、マロン酸、アルキルマロン酸、アルケニルマロン酸)と、様々なアルコール(例えば、ブチルアルコール、ヘキシルアルコール、ドデシルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコールモノエーテル、プロピレングリコール)とのエステルを含む。これらエステルの特定の例は、ジブチルアジペート、ジ(2-エチルヘキシル)セバケート、ジ-n-ヘキシルフマレート、ジオクチルセバケート、ジイソオクチルアゼレート、ジイソデシルアゼレート、ジオクチルフタレート、ジデシルフタレート、ジエイコシルセバケート、リノール酸ダイマーの2-エチルヘキシルジエステル、および1モルのセバシン酸と2モルのテトラエチレングリコールおよび2モルの2-エチルヘキサン酸を反応させることにより形成される複合エステルを含む。

10

合成油として有用なエステルは、またC₅~C₁₂モノカルボン酸と、ポリオール、およびポリオールエーテル、例えばネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールおよびトリペンタエリスリトールとから製造されるエステルを含む。

20

【0025】

未精製、精製および再精製油を、本発明の組成物において使用することができる。未精製油は、更なる精製処理を施すことなしに、天然または合成源から直接得られるオイルである。例えば、レトルト操作から直接得られるシェールオイル、蒸留により直接得られる石油オイルまたはエステル化工程から直接得られるエステルオイルであって、また更なる処理なしに使用されるものが、未精製油である。精製油は、1またはそれ以上の精製工程において更に処理されて、1またはそれ以上の特性が改善されていることを除き、該未精製油と同様である。多くのこのような精製技術、例えば蒸留、溶媒抽出、酸または塩基抽出、濾過およびパーコレーションが、当業者には公知である。再精製油は、既に運転において使用された精製油に対して適用される、精製油を得るために使用される方法と同様な方法によって得られる。このような再精製油は、また再生油または再処理油としても知られており、またしばしば使用済み添加剤およびオイル分解生成物について承認される技術によって付随的に処理される。

30

ベースオイルの他の例は、ガス対液体(gas-to-liquid; GTL)ベースオイルであり、言い換えれば該ベースオイルはフィッシャー-トロプシュ触媒を用いた、H₂およびCOを含む合成ガスから製造される、フィッシャー-トロプシュ合成炭化水素由来のオイルであってよい。これら炭化水素は、典型的に、更に処理してベースオイルとして有用なものとする必要がある。例えば、これらは、当分野において公知の方法により、水素異性化；水添分解および水素異性化；脱蠟；または水素異性化および脱蠟処理することができる。

40

【0026】

上記潤滑粘度を持つオイルは、またグループI、グループIVまたはグループVベースストックまたは上記ベースストックのベースオイルブレンドを含むことができる。

好ましくは、ノアック(NOACK)テスト(ASTM D5880)によって測定された如き、該潤滑粘度を持つオイルまたはオイルブレンドの揮発性は、16%に等しいかまたはそれ未満、好ましくは13.5%に等しいかまたはそれ未満、好ましくは12%に等しいかまたはそれ未満、より好ましくは10%に等しいかまたはそれ未満、最も好ましくは8%に等しいかまたはそれ未満である。好ましくは、該潤滑粘度を持つオイルの粘度指数(VI)は、少なくとも95、好ましくは少なくとも110、より好ましくは少なくとも120、より一層好ましくは少なくとも125、最も好ましくは約130~140なる範囲にある。

50

上記潤滑粘度を持つオイルは、ここに規定したような少量添加剤成分(B)および(C)および必要ならば潤滑油組成物を構成する1種またはそれ以上の補助添加剤、例えば以下に記載されるような補助添加剤との組合せで、大量で供給される。この調製は、該添加剤を直接該オイルに添加し、あるいはこれら添加剤をその濃厚物として添加して、これらの添加剤を分散または溶解させることにより達成し得る。添加剤は、他の添加剤の添加前に、これと同時に、あるいはその後に、当業者には公知の任意の方法で該オイルに添加することができる。

【0027】

好ましくは、上記潤滑粘度を持つオイルは、上記潤滑油組成物の全質量を基準として、55質量%を超え、より好ましくは60質量%を超え、より一層好ましくは65質量%を超える量にて存在する。好ましくは、該潤滑粘度を持つオイルは、該潤滑油組成物の全質量を基準として、98質量%未満、より好ましくは95質量%未満、より一層好ましくは90質量%未満なる量にて存在する。

上記潤滑油組成物を製造するために濃厚物を使用する場合、該濃厚物は、例えばその質量部当たり、3~100質量部、例えば5~40質量部なる潤滑粘度を持つオイルで希釈することができる。

好ましくは、上記潤滑油組成物は、粘度ディスクリプタ(viscometric descriptor) SAE 20WX、SAE 15WX、SAE 10WX、SAE 5WXまたはSAE 0WXによって特定されているマルチグレードオイルであり、ここでXは20、30、40および50の内の何れか一つを表し、様々な粘度グレードに係る特徴は、SAE J300分類において見出すことができる。本発明の各局面に係る一態様において、他の態様とは無関係に、該潤滑油組成物は、SAE 15WX、SAE 10WX、SAE 5WXまたはSAE 0WXの形状にあり、ここでXは20、30、40および50の内の何れか一つを表す。好ましくは、Xは20、30または40である。

【0028】

過塩基性サリチル酸マグネシウム洗浄剤(B)

本発明の潤滑油組成物は、220mg/g KOHに等しいかまたはこれを超える、ASTM D2896に従って測定された如きTBNを持つ、少なくとも1種の過塩基性サリチル酸マグネシウム洗浄剤の存在を必要とする。

洗浄剤は、エンジンにおけるピストン堆積物、例えば高温ワニスおよびラッカー堆積物の生成を減じる添加剤であり、これは、通常酸-中和特性を持ち、また微粉碎固体を懸濁状態に維持することを可能とする。殆どの洗浄剤は、金属「石鹸」、即ち酸性有機化合物の金属塩を主成分とするものである。従って、上記潤滑油組成物は、該金属石鹸としてサリチル酸のマグネシウム塩を含む。

洗浄剤は、一般的に長い疎水性の尾部を持つ極性ヘッドを含み、該極性ヘッドは、酸性有機化合物の金属塩を含む。これらの塩は、通常これらが正塩または中性塩として記載される場合には、実質上化学量論量の該金属を含むことができ、また典型的には0~80なる範囲の全塩基価、即ちTBN(ASTM D2896によって測定し得るような)を持つであろう。大量の金属塩基は、過剰量の金属化合物、例えば酸化物または水酸化物と、二酸化炭素等の酸性ガスとを反応させることにより含めることができる。この得られる過塩基性洗浄剤は、金属塩基(例えば、炭酸塩)ミセルの外側層として、中和された洗浄剤を含む。このような過塩基性洗浄剤は、150またはこれを超える、また典型的には200~500またはそれ以上のTBNを持つことができる。

【0029】

上記過塩基性サリチル酸マグネシウム洗浄剤は、 $C_8 \sim C_{30}$ アルキルサリチレートおよびその混合物であることが好ましく、 $C_{10} \sim C_{20}$ アルキルサリチレート、とりわけ $C_{14} \sim C_{18}$ アルキルサリチレートおよびその混合物が、特に好ましいものである。該アルキル基は、直鎖または分岐鎖であり得、また適当なアルキル基の例はオクチル、ノニル、デシル、ドデシル、ペンタデシル、オクタデシル、エイコシル、ドコシル、トリコシル、ヘキサコシル、およびトリアコンチルを含む。該過塩基性サリチル酸マグネシウム洗浄剤は、ここにおいて定義したように、その硫酸化誘導体を含むこともできる。

上記過塩基性サリチル酸マグネシウムは、当業者には周知の方法により、例えば適当なサリチル酸と過剰量の酸化マグネシウムまたは水酸化マグネシウムおよび二酸化炭素等の酸性ガスとを反応させることにより製造し得る。該サリチル酸は、典型的にフェノキシドのカルボキシル化により、例えばコルベ-シュミット法により製造される。該サリチル酸の硫酸化方法は、当業者にとって公知である。

好ましくは、上記過塩基性サリチル酸マグネシウム洗浄剤は、少なくとも250、より好ましくは少なくとも300、最も好ましくは少なくとも320mg/g KOHなる、ASTM D2896によって測定されるようなTBNを持つ。好ましくは、該過塩基性サリチル酸マグネシウム洗浄剤は、500未満、最も好ましくは450mg/g KOH未満のASTM D2896によって測定されるようなTBNを持つ。

10

【0030】

好ましくは、上記過塩基性サリチル酸マグネシウム洗浄剤は、本発明の潤滑油組成物の全質量を基準として、0.05質量%に等しいかまたはこれを超える、より好ましくは0.06質量%に等しいかまたはこれを超える、より好ましくは0.07質量%に等しいかまたはこれを超える、最も好ましくは0.10質量%に等しいかまたはこれを超える、ASTM D5185によって測定されるようなマグネシウムを含む本発明の潤滑油組成物を与える。好ましくは、該過塩基性サリチル酸マグネシウム洗浄剤は、該潤滑油組成物の全質量を基準として、0.50質量%に等しいかまたはそれ未満、より一層好ましくは0.40質量%に等しいかまたはそれ未満、最も好ましくは0.30質量%に等しいかまたはそれ未満の、ASTM D5185によって測定されるようなマグネシウムを含む本発明の潤滑油組成物を与える。

20

上記過塩基性サリチル酸マグネシウム洗浄剤は、該洗浄剤成分によって本発明の潤滑油組成物に与えられる硫酸灰分、および存在する可能性のある任意の他の金属含有成分(例えば、ZDDP)の全量が、ASTM D874により測定された値として、1.0質量%に等しいかまたはそれ未満、好ましくは0.95質量%に等しいかまたはそれ未満となるような量で該潤滑剤中に含まれることが認識されるであろう。好ましくは、該過塩基性サリチル酸マグネシウム洗浄剤は、該洗浄剤成分によって該潤滑剤に与えられる硫酸灰分、および存在する可能性のある任意の他の金属含有成分の全量が、ASTM D874により測定された値として、0.30質量%に等しいかまたはこれを超え、好ましくは0.40質量%に等しいかまたはこれを超えるような量で該潤滑油組成物中に含まれる。

【0031】

好ましくは、上記過塩基性マグネシウム洗浄剤の量は、上記潤滑油組成物1kg当たり5mMに等しいかまたはこれを超え、好ましくは7mMに等しいかまたはこれを超えるサリチル酸マグネシウム石鹸を含む該潤滑油組成物を与える。好ましくは、該過塩基性マグネシウム洗浄剤の量は、該潤滑油組成物1kg当たり20mMに等しいかまたはそれ未満、好ましくは15mMに等しいかまたはそれ未満のサリチル酸マグネシウム石鹸を含む該潤滑油組成物を与える。該「サリチル酸マグネシウム石鹸」なる用語により、我々は、あらゆる過塩基性物質を除く該過塩基性サリチル酸マグネシウム洗浄剤により与えられるサリチル酸マグネシウムの量を意味する。

30

好ましくは、上記過塩基性サリチル酸マグネシウム洗浄剤は、上記潤滑油組成物の全質量を基準として、0.1質量%に等しいかまたはこれを超え、より好ましくは0.2質量%に等しいかまたはこれを超え、最も好ましくは0.5質量%に等しいかまたはこれを超える量にて存在する。好ましくは、該過塩基性サリチル酸マグネシウム洗浄剤は、該潤滑油組成物の全質量を基準として、15質量%に等しいかまたはそれ未満、より好ましくは9質量%に等しいかまたはそれ未満、最も好ましくは5質量%に等しいかまたはそれ未満なる量で存在する。

40

【0032】

その他の金属含有洗浄剤が、上記潤滑油組成物中に存在していてもよく、これは金属、特にアルカリまたはアルカリ土類金属、例えばナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウムおよびマグネシウムの、中性および過塩基性スルホネート、フェネート、硫酸化フェネート、チオホスホネートおよびナフテネートといった油溶性の塩を含む。最も普通に使

50

用される金属はカルシウムおよびマグネシウムおよびカルシウムおよび/またはマグネシウムとナトリウムとの混合物であり、これらカルシウムおよびマグネシウムは、両者共に潤滑剤において使用される洗浄剤中に存在していてもよい。洗浄剤は、様々な組合せにて使用することができる。

本発明の非常に好ましい局面によれば、上記1種またはそれ以上の過塩基性サリチル酸マグネシウム洗浄剤は、上記潤滑油組成物における唯一の金属含有洗浄剤に相当する。

【0033】

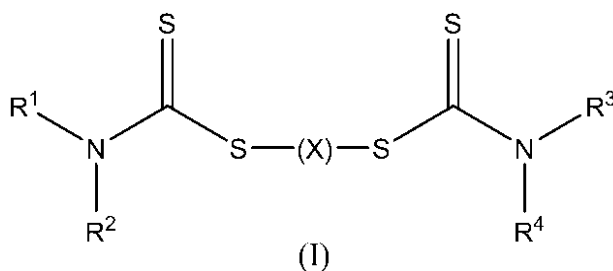
アルキレンビス(ジヒドロカルビルジチオカルバメート) (C)

本発明の潤滑油組成物は、無灰アルキレンビス(ジヒドロカルビルジチオカルバメート)の存在を必要とする。

好ましくは、上記無灰アルキレンビス(ジヒドロカルビルジチオカルバメート)は以下の式(I)を持つ化合物である：

【0034】

【化1】



【0035】

ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、各々独立に、本明細書において使用する際の各出現時点において、 $C_1 \sim C_{30}$ ヒドロカルビル基を表し、また

X は $C_1 \sim C_{20}$ アルキレン基を表す。

好ましくは、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、各々独立に、本明細書において使用する際の各出現時点において、 $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビル基を表す。より好ましくは、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、ここにおいて使用する際の各出現時点において、分岐鎖または直鎖(即ち、非分岐鎖)の $C_1 \sim C_{16}$ アルキル基または置換または無置換のアリール基を表す。より一層好ましくは、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、各々独立に、ここにおいて使用する際の各出現時点において、分岐鎖または直鎖の $C_1 \sim C_{16}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{16}$ アルキル置換アリール基または無置換のアリール基を表す。より一層好ましくは、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、各々独立に、ここにおいて使用する際の各出現時点において、分岐鎖または直鎖の $C_1 \sim C_{16}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{16}$ アルキル置換フェニル基または無置換のフェニル基を表す。

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 が、各々独立に、ここに規定した如き置換または無置換のアリール基を表す場合には、上記式Iの化合物の適当な窒素原子は、窒素-炭素単結合によって、該適当な置換または無置換のアリール基に係るアリールリングの炭素原子に結合していることが理解されるであろう。

【0036】

上記式Iの極めて好ましい化合物において、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、各々独立に分岐鎖または直鎖の $C_1 \sim C_{16}$ アルキル基、特に分岐鎖または直鎖の $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基を表す。好ましくは、該式Iのこのような化合物において、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の各々は同一である。

上記式Iのその他の極めて好ましい化合物において、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、各々独立に $C_1 \sim C_{16}$ アルキル置換アリール基または無置換のアリール基、より好ましくは $C_1 \sim C_{16}$ アルキル置換フェニル基または無置換のフェニル基、より一層好ましくは $C_3 \sim C_{16}$ アルキル置換フェニル基を表す。好ましくは、該式Iのこのような化合物において、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の各々は同一である。

上記式Iの更に別の極めて好ましい化合物において、

R¹およびR³は、各々独立に分岐鎖または直鎖のC₁~C₁₆アルキル基、とりわけ分岐鎖または直鎖のC₁~C₁₀アルキル基を表し、また

R²およびR⁴は、各々独立にC₁~C₁₆アルキル置換アリール基または無置換のアリール基、より好ましくはC₁~C₁₆アルキル置換フェニル基または無置換のフェニル基、より一層好ましくは無置換のフェニル基を表す。

好ましくは、このような式Iの化合物において、R¹およびR³は同一であり、かつR²およびR⁴は同一である。

【0037】

好ましくは、ここにおいて定義したような式Iの化合物におけるXは、C₁~C₁₀アルキレン基を表す。より好ましくは、該式Iの化合物におけるXは、(CH₂)_nを表し、ここでnは、1~20なる範囲の整数、好ましくは1~10なる範囲の整数、より好ましくは1~5なる範囲の整数、とりわけ1(即ち、nが1の場合、Xはメチレンを表す)である。

極めて好ましい式Iの化合物は、メチレンビス(N-n-オクチル-N-フェニルジチオカルバメート)、メチレンビス(ジ(ノニルフェニル)ジチオカルバメート)(ここで、該ジチオカルバメートの各窒素原子は2つのフェニルリングに結合しており、該リングの各々は、C₉アルキル基で置換されている)、およびメチレンビス(ジブチルジチオカルバメート)を含む。

上記無灰アルキレンビス(ジヒドロカルビルジチオカルバメート)は、当業者には周知の方法により製造し得る。例えば、適当なアミンを水素化ナトリウムと反応させることができ、得られる生成物を二硫化炭素と反応させ、また得られる生成物をジハロアルカン、例えばヨードメタンと反応させることが可能である。適切には、メチレンビス(N-n-オクチル-N-フェニルジチオカルバメート)およびメチレンビス(ジ(ノニルフェニル)ジチオカルバメート)は、欧州特許出願EP 2,692,840Aに記載されているように製造することができ、またメチレンビス(ジブチルジチオカルバメート)は、市販品として入手可能であり、バンダービルトケミカルズ(Vanderbilt Chemicals) LLC, USAによってバンルード(Vanlube) 7723なる商品名の下に市販されている。

【0038】

好ましくは、上記無灰アルキレンビス(ジヒドロカルビルジチオカルバメート)は、本発明の潤滑油組成物の全質量を基準として、0.1質量%に等しいかまたはこれを超え、より好ましくは0.2質量%に等しいかまたはこれを超える量にて存在する。好ましくは、該無灰アルキレンビス(ジヒドロカルビルジチオカルバメート)は、本発明の潤滑油組成物の全質量を基準として、5.0質量%に等しいかまたはそれ未満、より好ましくは3.0質量%に等しいかまたはそれ未満、より一層好ましくは2.0質量%に等しいかまたはそれ未満、最も好ましくは1.0質量%に等しいかまたはそれ未満なる量にて存在する。

【0039】

エンジン

本発明の潤滑油組成物は、特に内燃機関、例えば火花点火または圧縮点火式内燃機関、とりわけ火花点火または圧縮点火式の2-または4-ストロークレシプロエンジンにおけるメカニカルエンジン部品を、これに該組成物を添加することによって、潤滑するために使用できる。これらのエンジンは、夫々ガソリンまたは石油ディーゼルによって作動するように設計された従来のガソリンまたはディーゼルエンジンであり得、あるいはまた該エンジンは、アルコールを主成分とする燃料またはバイオディーゼル燃料によって作動するように特別に改良することができる。最も好ましくは、該エンジンは、圧縮点火式内燃機関、とりわけヘビーデューティーディーゼルエンジンを含む。好ましくは、該潤滑油組成物はクランクケース用潤滑剤である。

補助添加剤

添加剤成分(B)および(C)とは異なる、同様に存在し得る、典型的な有効量での補助添加剤を以下に列挙する。掲載された全ての値は、完全に処方された潤滑剤における活性成分の質量%として記されている。

【0040】

10

20

30

40

50

【表 2】

添加剤	質量% (一般的範囲)	質量% (好ましい範囲)
無灰分散剤	0.1-20	1-8
金属洗浄剤	0.1-15	0.2-9
摩擦調整剤	0-5	0-1.5
腐蝕抑制剤	0-5	0-1.5
金属ジヒドロカルビルジチオホスフェート	0-10	0-4
抗酸化剤	0-5	0.01-3
流動点降下剤	0.01-5	0.01-1.5
消泡剤	0-5	0.001-0.15
補充磨耗防止剤	0-5	0-2
粘度調整剤(1)	0-6	0.01-4
鋳物または合成ベースオイル	残部	残部

(1) 粘度調整剤は、マルチグレードオイルにおいてのみ使用する。

【0041】

典型的に上記添加剤またはその各々を、上記ベースオイルにブレンドすることにより製造される最終的な本発明の潤滑油組成物は、5~25質量%、好ましくは5~18質量%、典型的には7~15質量%なる上記補助添加剤を含むことができ、その残部は潤滑粘度を持つオイルである。

適切には、上記潤滑油組成物は、添加剤成分(B)および(C)以外の、少量での1種またはそれ以上の補助添加剤を含み、該補助添加剤は無灰分散剤、金属洗浄剤、腐蝕抑制剤、抗酸化剤、流動点降下剤、磨耗防止剤、摩擦調整剤、解乳化剤、消泡剤および粘度調整剤から選択される。

上述の補助添加剤を、以下のように更に詳細に議論する：当分野において公知の如く、幾つかの添加剤は、多数の効果を与えることができ、例えば単一の添加剤が、分散剤として、かつ抗酸化剤として作用し得る。

分散剤は、その主な機能が、固形および液状汚染物を懸濁状態に維持して、スラッジの堆積を減じると同時に、該汚染物を不動態化し、かつエンジンデポジット減じる添加剤である。例えば、分散剤は、上記潤滑剤の使用中に酸化の結果生じる油-不溶性物質を懸濁状態に維持し、結果としてスラッジの凝集および沈殿または該エンジンの金属部品上への堆積を防止する。

【0042】

分散剤は、通常「無灰」であり、金属-含有、およびその結果として灰分-形成性の材料とは対照的に、燃焼に際して実質上灰分を生成しない、非金属系有機材料である。これらは、極性ヘッドを持つ長い炭化水素鎖を含み、その極性は、例えばO、P、またはN原子を含むことに由来している。該炭化水素は、油溶性を付与する親油性の基であり、例えば40~500個の炭素原子を持つ。即ち、無灰分散剤は、油溶性のポリマー主鎖を含むことができる。

オレフィンポリマーの好ましい群は、ポリブテン、特にポリイソブテン(PIB)またはポリ-n-ブテンにより構成され、例えばこれらは、C₄精製ストリーム(C₄ refinery stream)の重合によって製造し得る。

分散剤は、例えば長鎖炭化水素-置換カルボン酸の誘導体を含み、その例は、高分子量ジヒドロカルビル-置換コハク酸の誘導体である。分散剤の注目するに値する基は、例えば上記酸(または誘導体)と窒素原子含有化合物、有利にはポリアルキレンポリアミン、例えばポリエチレンポリアミンとを反応させることにより製造される、炭化水素-置換サクシニミドによって構成される。特に好ましいものは、ポリアルキレンポリアミンと、アルケニルコハク酸無水物との反応生成物、例えばUS-A-3,202,678; US-A-3,154,560; US-A-3

10

20

30

40

50

, 172, 892 ; US-A-3, 024, 195 ; US-A-3, 024, 237、US-A-3, 219, 666 ; およびUS-A-3, 216, 936に記載されているものであり、これらは、その諸特性を改善するために後処理、例えばホウ素化 (US-A-3, 087, 936 および US-A-3, 254, 025 に記載されているように)、フッ素化およびオキシ化することができる。例えば、ホウ素化は、アシル窒素-含有分散剤を、酸化ホウ素、ハロゲン化ホウ素、ボロン酸およびボロン酸のエステルから選択されるホウ素化合物で処理することにより達成することができる。

【0043】

摩擦調整剤は、高級脂肪酸のグリセリルモノエステル、例えばグリセリルモノオレート；長鎖ポリカルボン酸とジオールとのエステル、例えばダイマー化不飽和脂肪酸のブタンジオールエステル；オキサゾリン化合物；およびアルコキシ化アルキル-置換モノアミン、ジアミンおよびアルキルエーテルアミン、例えばエトキシ化タローアミンおよびエトキシ化タローエーテルアミンを含む。

他の公知の摩擦調整剤は、油溶性または油分散性の有機モリブデン化合物を含む。このような有機モリブデン系摩擦調整剤は、また潤滑油組成物に、酸化防止および磨耗防止の信頼性をも与える。適当な油溶性または油分散性有機モリブデン化合物は、モリブデン-硫黄コアを持つ。その例として、ジチオカルバメート、ジチオホスフェート、ジチオホスフィネート、キサントート、チオキサントート、スルフィド、およびこれらの混合物を挙げることができる。特に好ましいものは、モリブデンジチオカルバメート、ジアルキルジチオホスフェート、アルキルキサントートおよびアルキルチオキサントートである。該モリブデン化合物は、2-核または3-核型の化合物である。

【0044】

本発明の全局面において有用な、一群の好ましい油溶性または油分散性の有機モリブデン化合物は、式： $Mo_3S_kL_nQ_z$ で示される3-核型モリブデン化合物およびその混合物であり、該一般式においてLは独立に選択される、該化合物を上記オイルに対して可溶性または分散性とするのに十分な数の炭素原子を持つ有機基を含むリガンドであり、nは1~4から選択され、kは4~7なる範囲で変動し、Qは中性の電子供与性化合物、例えば水、アミン、アルコール、ホスフィン、およびエーテルからなる群から選択され、またzは0~5なる範囲にあり、非化学量論的な値を含む。少なくとも21個の全炭素原子、例えば少なくとも25個、少なくとも30個、または少なくとも35個の炭素原子が、該リガンド全ての有機基内に存在すべきである。

適切には、上記油溶性または油分散性の有機モリブデン化合物は、本発明の潤滑油組成物中に、その全質量を基準として、0.02質量%に等しいかまたはそれを超え、好ましくは0.05質量%に等しいかまたはそれを超える量で存在し得る。適切には、該油溶性または油分散性の有機モリブデン化合物は、該潤滑油組成物中に、その全質量を基準として、2.0質量%に等しいかまたはそれ未満、好ましくは1.0質量%に等しいかまたはそれ未満、より一層好ましくは0.5質量%に等しいかまたはそれ未満なる量にて存在し得る。

【0045】

適切には、上記油溶性または油分散性の有機モリブデン化合物は、上記潤滑油組成物の全質量を基準として、10ppmに等しいかまたはこれを超え、好ましくは20ppmに等しいかまたはこれを超え、より好ましくは30ppmに等しいかまたはこれを超えるモリブデン (ASTM D 5185) を含む該潤滑剤を与える。適切には、該油溶性または油分散性の有機モリブデン化合物は、該潤滑油組成物の全質量を基準として、1,500ppmに等しいかまたはそれ未満、好ましくは1,000ppmに等しいかまたはそれ未満、より好ましくは700ppmに等しいかまたはそれ未満のモリブデン (ASTM D5185) を含む該潤滑剤を与える。

抗酸化剤は、時には酸化防止剤とも呼ばれ、これらは上記組成物の酸化に対する耐性を高め、しかもパーオキシドと組合せ、かつこれらを変性して無害とすることにより、パーオキシドを分解することにより、あるいは酸化触媒を不活性化することにより作用し得る。酸化による劣化は、該潤滑剤中のスラッジ、金属表面上のワニス-様のデポジット、および粘度の増大によるものであることを立証することができる。

これらはラジカルスカベンジャー (例えば、立体的に障害を持つフェノール、芳香族

アミン、特に窒素原子に直接結合している少なくとも2つの芳香族基(例えば、フェニル基)を持つ第二芳香族アミン、および有機銅塩)；ヒドロペルオキサイド分解剤(例えば、有機硫黄および有機リン添加剤)；および多官能性物質(例えば、耐摩耗性添加剤としても機能し得る亜鉛ジヒドロカルビルジチオホスフェート、および摩擦調整剤および耐摩耗性添加剤としても機能し得る有機モリブデン化合物)として分類することができる。

【0046】

好ましくは、本発明の全局面における上記潤滑油組成物は酸化防止剤、より好ましくは無灰酸化防止剤を含む。より好ましくは、該酸化防止剤は、存在する場合には、芳香族アミン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤またはこれらの組合せ、特に芳香族アミン系酸化防止剤である。より一層好ましくは、本発明の全局面における該潤滑油組成物は、芳香族アミン系およびフェノール系酸化防止剤両者を含む。従って、該芳香族アミン系および/またはフェノール系酸化防止剤は、これらが存在する場合には、無灰酸化防止剤である。

10

適切には、本発明の潤滑油組成物中に存在し得る酸化防止剤(例えば、芳香族アミン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤またはこれらの組合せ)の全量は、該潤滑油組成物の全質量を基準として、0.05質量%に等しいかまたはこれを超え、好ましくは0.1質量%に等しいかまたはこれを超え、より一層好ましくは0.2質量%に等しいかまたはこれを超える。適切には、本発明の潤滑油組成物中に存在し得る該酸化防止剤の全量は、該潤滑油組成物の全質量を基準として、5.0質量%に等しいかまたはそれ未満、好ましくは3.0質量%に等しいかまたはそれ未満、より一層好ましくは2.5質量%に等しいかまたはそれ未満である。

20

【0047】

磨耗防止剤は、摩擦および過度の磨耗を減じ、また通常は、例えば問題としている表面上にポリスルフィドフィルムの堆積を可能とする、硫黄またはリンまたはこれら両者を含む化合物を主成分とする。注目すべきは、ジヒドロカルビルジチオホスフェート金属塩であり、ここで該金属はアルカリまたはアルカリ土類金属、またはアルミニウム、鉛、スズ、モリブデン、マンガン、ニッケル、銅、または好ましくは亜鉛であり得る。

ジヒドロカルビルジチオホスフェート金属塩は、先ず通常は1種またはそれ以上のアルコールまたはフェノールと P_2S_5 との反応により、ジヒドロカルビルジチオリン酸(DDPA)を製造し、次いでこの形成されたDDPAを金属化合物で中和することによる、公知の技術に従って製造することができる。例えば、ジチオリン酸は、第一および第二アルコールの混合物を反応させることにより製造することができる。あるいはまた、多数のジチオリン酸を製造することができ、ここでその一つの上の該ヒドロカルビル基は、その特性上完全に二級であり、かつ他方の上の該ヒドロカルビル基は、その特性上完全に一級である。該金属塩を製造するために、任意の塩基性または中性金属化合物を使用し得るが、酸化物、水酸化物および炭酸塩が、最も一般的に使用される。市販の添加剤は、該中和反応において過剰量の該塩基性金属化合物が使用されたことによって、しばしば過剰量の金属を含んでいる。

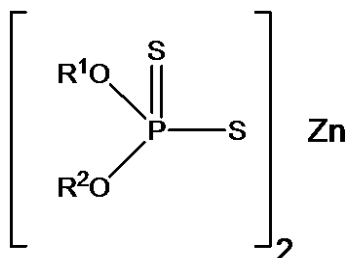
30

好ましい上記ジヒドロカルビルジチオリン酸金属塩は、ジヒドロカルビルジチオリン酸の油溶性の塩である、ジヒドロカルビルジチオリン酸亜鉛(ZDDPs)であり、以下の式で表すことができる：

40

【0048】

【化2】



50

【0049】

ここで、 R^1 および R^2 は、1~18個、好ましくは2~12個の炭素原子を含む、同一または異なるヒドロカルビル基であり得、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アリーラルキル基、アルカリール基および脂環式基等の基を含む。 R^1 および R^2 基として特に好ましいものは、炭素原子数2~8のアルキル基、特に一級アルキル基(即ち、 R^1 および R^2 は、主として一級アルコールから誘導される)である。従って、該基は、例えばエチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、アミル、*n*-ヘキシル、イソヘキシル、*n*-オクチル、デシル、ドデシル、オクタデシル、2-エチルヘキシル、フェニル、ブチルフェニル、シクロヘキシル、メチルシクロペンチル、プロベニル、プテニル基であり得る。油溶性を得るために、該ジチオリン酸中の炭素原子の総数(即ち、 R^1 および R^2)は、一般的に約5またはこれを超えるであろう。好ましくは、上記ジヒドロカルビルジチオリン酸亜鉛は、ジアルキルジチオリン酸亜鉛を含む。

10

好ましくは、本発明の潤滑油組成物は、所定量のジヒドロカルビルジチオリン酸金属塩を含み、該塩は、該組成物の全質量を基準として、0.02~0.12質量%、より好ましくは0.02~0.11質量%、より一層好ましくは0.02~0.10質量%、より一層好ましくは0.02~0.09質量%、より一層好ましくは0.02~0.08質量%、最も好ましくは0.02~0.06質量%なる範囲の、ASTM D5185に従って測定された如きリンを導入する。

【0050】

本発明の潤滑油組成物に導入されるリンの量を、0.12質量%以下に制限するために、上記ジヒドロカルビルジチオリン酸金属塩は、好ましくは該潤滑油組成物の全質量を基準として、1.5質量%(a. i.)以下の量で該潤滑油組成物に添加すべきである。

20

無灰磨耗防止剤の例は、1,2,3-トリアゾール、ベンゾトリアゾールおよび硫酸化脂肪酸エステルを含む。

錆および腐蝕抑制剤は、錆および/または腐蝕に対して表面を保護するのに役立つ。錆抑制剤としては、ノニオン性ポリオキシアルキレンポリオールおよびそのエステル、ポリオキシアルキレンフェノール、チアジアゾールおよびアニオン性アルキルスルホン酸を挙げることができる。

流動点降下剤は、その他に潤滑油フロー向上剤としても知られ、該オイルが流動するであろう、または該オイルを注ぐことができる最小温度を低下する。このような添加剤は周知である。これら添加剤の典型は、 C_8 ~ C_{18} ジアルキルフマレート/酢酸ビニルコポリマーおよびポリアルキルメタクリレートである。

30

例えば、シリコンオイルまたはポリジメチルシロキサン等のポリシロキサン型の添加剤は、泡制御剤を提供し得る。

少量の解乳化成分を使用することができる。好ましい解乳化成分は、EP-A-330,522において記載されている。これは、アルキレンオキサイドと、ビスエポキシドと多価アルコールとの反応により得られる付加物とを反応させることによって得られる。該解乳化剤は、0.1質量%を超えない活性成分レベルにて使用すべきである。0.001~0.05質量%なる範囲の活性成分という処理割合が好都合である。

【0051】

粘度調整剤(または粘度指数向上剤)は、潤滑油に高温および低温操作性を付与する。分散剤としても機能する粘度調整剤もまた公知であり、また無灰分散剤に関して上述したようにして調製することができる。一般的に、これらの分散、粘度調整剤は、官能化ポリマー(例えば、無水マレイン酸等の活性モノマーで後グラフト処理されたエチレン-プロピレンコポリマー)であり、これらは次いで、例えばアルコールまたはアミンによって誘導体化される。

40

上記潤滑剤は、公知の粘度調整剤と共に、またはこのものなしに、および分散、粘度調整剤と共に、またはこのものなしに処方し得る。粘度調整剤として使用するのに適した化合物は、一般的に、ポリエステルを含む高分子量炭化水素ポリマーである。油溶性粘度調整ポリマーは、一般に10,000~1,000,000なる範囲、好ましくは20,000~500,000なる範囲の重量平均分子量を持ち、該分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィーまたは光散乱法によ

50

り測定し得る。

上記添加剤は、任意の都合の良い方法で、潤滑粘度を持つオイル(ベースオイルとしても知られる)内に配合することができる。即ち、各添加剤は、上記所定の濃度レベルにて該オイル中に該添加剤を分散または溶解することによって、該オイルに直接添加することができる。このようなブレンドは周囲温度にて、あるいは高温にて起こり得る。典型的には、ある添加剤は、その取扱いが一層容易になるように、ベースオイルとの混合剤として利用できる。

【0052】

複数の添加剤を使用する場合、必要不可欠なことではないが、添加剤およびベースオイルであり得る希釈剤を含む、1種またはそれ以上の添加剤パッケージ(添加剤組成物または濃厚物としても知られる)を調製することが望ましい可能性があり、それにより、粘度調整剤、多機能型粘度調整剤および流動点降下剤を除く、該添加剤を同時に該ベースオイルに添加して、本発明の潤滑油組成物を製造することができる。該添加剤パッケージの該潤滑粘度を持つオイルに対する溶解は、希釈剤または溶媒により、また穏やかな加熱を伴う混合により容易にすることができるが、これは必須ではない。該添加剤パッケージは、典型的に適当な量で該添加剤を含むように処方されて、1または複数の該添加剤パッケージが、所定量の潤滑粘度を持つオイルと組合された際に、最終的な処方において所定濃度を与えるであろう。従って、1種またはそれ以上の洗浄剤を、少量のベースオイルまたは他の互換性のある溶媒(例えば、キャリアオイルまたは希釈剤オイル)に、他の望ましい添加剤と共に添加して、該添加剤パッケージの質量を基準として、2.5~90質量%、好ましくは5~75質量%、最も好ましくは8~60質量%という適当な割合で、活性成分を基準とする添加剤を含有する、添加剤パッケージを製造することができる。該最終的処方物は、典型的に5~40質量%の該添加剤パッケージを含むことができ、その残部は潤滑粘度を持つオイルである。

【実施例】

【0053】

以下、本発明を、その特許請求の範囲を制限するものではない、以下の実施例において詳細に説明する。

TBN/TAN交叉：長期マック(Mack) T-12テスト

潤滑剤の上記TBN/TAN交叉点を、ASTM D7422に記載されているような長期マック(Mack) T-12エンジンテスト手順を用いて評価する。このテスト法は、通常マック(Mack) T-12と呼ばれている。

【0054】

上記マックT-12エンジンテスト手順は、排気ガス再循環(Exhaust Gas Recirculation; EGR)機能を備え、かつ超低硫黄ディーゼル燃料(ULSD)で走行するエンジンにおける鉛腐蝕、オイル消費、およびピストンリング並びにシリンダライナーの磨耗を制御する、ディーゼルエンジン用潤滑剤の能力を評価するための、標準的なエンジン-ダイナモメータテストである。該マックT-12テストは、排気ガス再循環(EGR)機能を備えたマック(Mack) E-TECH V-MAC IIIディーゼルエンジンを使用する。該ディーゼルエンジンは、排気量12Lを持つ直列、6気筒、4-ストローク、ターボチャージャーエンジンである。該標準的なマックT-12手順は、300-時間継続される2段階テストであり、ここで該エンジンは、各段階において、一定速度および負荷の下で駆動される。第一の100-時間の段階では、該オイル中に煤を生成するために、噴射時期を遅らせた。第二の200-時間の段階では、重荷重の下で駆動させて、ピストンリングおよびシリンダライナーの磨耗を促進させた。これら2段階に関する定常状態での駆動パラメータは、ASTM D7422の表1に列挙されている。該マックT-12テストにおいて、該エンジンは、最初に32.7kgの潤滑剤を含み、該100-時間点を経過した後、即ち段階1の完了後に、2.27kgの新たな潤滑剤を、各50-時間間隔で添加する。必要ならば、該潤滑油の質量が2.27kgだけ満タン値よりも低くなるように、先ず使用済み潤滑剤を除去する。潤滑剤のTBN/TAN交叉点を決定する場合には、該テスト手順を長時間に渡り実施する。潤滑剤のTBN/TAN交叉点を評価するためにここで使用する上記長期マックT-12

テストにおいては、少なくとも該TBN/TAN交叉点が到達されるまで、より好ましくはその後50時間、600時間という最大テスト期間に至るまで、該段階2の条件の下で、該エンジンを駆動し続ける。

【 0 0 5 5 】

潤滑剤の初期のTBNおよびTANは、上記マックT-12テストに先立って、夫々ASTM D4739およびD664に従って測定される。各潤滑剤に対する該マックT-12テスト中、物理化学的分析のために、該テスト期間中全体を通して、25-時間間隔で、該潤滑剤のサンプル(120mL)を該エンジンから取出す。該潤滑剤サンプルのTBN(ASTM D4739)およびTAN(ASTM D664)を測定し、かつ記録する。該TBN/TAN交叉点は、該TBNが該TANと等価となる、最も早い特定の25-時間サンプリング点に相当し、あるいは特定の25時間サンプリング点において、該TBN/TAN交叉点と厳密に遭遇しない場合には、該TBNがTAN以下に降下した、最初の25時間サンプリング点に相当する。

10

【 0 0 5 6 】

TBN/TAN交叉点の結果

本質的に等しい硫酸灰分(ASTM D874)を含む、一連の15W/40マルチグレード潤滑油組成物を、グループIIベースストックと既知の添加剤とを、ここに記載したようにして混合することにより製造した。これらの比較潤滑油組成物および本発明の潤滑油組成物各々は、インフィニウム(Infineum) UK Ltd. から入手できる同等量の以下の添加剤を含んでいた：分散剤(4.75質量%)；3-核有機モリブデン化合物；消泡剤；流動点降下剤；および粘度調整剤。各潤滑剤組成に係る更なる詳細は、以下に列挙されており、そこで潤滑剤A~Cは比較例の潤滑剤であり、また潤滑剤1および2は本発明による潤滑剤を表す。

20

【 0 0 5 7 】

潤滑剤A：過塩基性カルシウムスルホネート洗浄剤(TBN 300mg/g KOH)；過塩基性マグネシウムスルホネート洗浄剤(TBN 400mg/g KOH)；過塩基性カルシウムフェネート洗浄剤(TBN 140mg/g KOH)；ZDDP；芳香族アミン酸化防止剤(0.50質量%)。硫酸灰分：0.95質量%(ASTM D874)；リン：0.12質量%(ASTM D5185)；硫黄：0.3質量%(ASTM D2622)。

潤滑剤B：過塩基性サリチル酸マグネシウム洗浄剤(TBN 342mg/g KOH)；ZDDP；芳香族アミン酸化防止剤(0.50質量%)。硫酸灰分0.92質量%(ASTM D874)；リン：0.12質量%(ASTM D5185)；硫黄：0.3質量%(ASTM D2622)。

潤滑剤C：過塩基性サリチル酸マグネシウム洗浄剤(TBN 342mg/g KOH)；ZDDP；芳香族アミン酸化防止剤(1.50質量%)；フェノール系酸化防止剤(1.0質量%)。硫酸灰分：0.93質量%(ASTM D874)；リン：0.12質量%(ASTM D5185)；硫黄：0.3質量%(ASTM D2622)。

30

潤滑剤1：過塩基性サリチル酸マグネシウム洗浄剤(TBN 342mg/g KOH)；ZDDP；芳香族アミン酸化防止剤(0.50質量%)；メチレンビス(ジブチルジチオカルバメート)(0.40質量%)。硫酸灰分：0.93質量%(ASTM D874)；リン：0.06質量%(ASTM D5185)；硫黄：0.3質量%(ASTM D2622)；TBN：9.9mg/g KOH(D4739)または12.7mg/g KOH(D2896)；サリチル酸マグネシウム石鹼：12mM；マグネシウム：0.2質量%。

潤滑剤2：過塩基性サリチル酸マグネシウム洗浄剤(TBN 342mg/g KOH)；ZDDP；芳香族アミン酸化防止剤(1.50質量%)；フェノール系酸化防止剤(1.0質量%)；メチレンビス(ジブチルジチオカルバメート)(0.40質量%)。硫酸灰分：0.93質量%(ASTM D874)；リン：0.06質量%(ASTM D5185)；硫黄：0.3質量%(ASTM D2622)；TBN：9.9mg/g KOH(D4739)または13.9mg/g KOH(D2896)；サリチル酸マグネシウム石鹼：12mM；マグネシウム：0.2質量%。

40

【 0 0 5 8 】

潤滑剤A~Cおよび潤滑剤1および2において使用するような上記添加剤各々は、メチレンビス(ジブチルジチオカルバメート)を除き、インフィニウム(Infineum) UK Ltd. から入手でき、メチレンビス(ジブチルジチオカルバメート)は、バンルーベ(Vanlube) 7723なる商品名の下に市販されており、かつバンダービルトケミカルズ(Vanderbilt Chemicals) LLC, USAから入手できる。

上記潤滑剤各々のTBN/TAN交叉点は、上記の長期マックT-12テスト手順を利用して測定された。また、その結果は以下の表1に示されている。

50

これらの結果は、等価な硫酸灰分レベルにおいて、過塩基性サリチル酸マグネシウム洗浄剤を含有する潤滑剤が、過塩基性スルホネートおよびフェネート洗浄剤の混合物を含む潤滑剤に比して、延長されたTBN/TAN交叉点を持つことを立証している。375時間なるTBN/TAN交叉点を持つ潤滑剤Bと、225時間なるTBN/TAN交叉点を持つ潤滑剤Aとを比較のこと。

その上、上記の結果は、等価な硫酸灰分レベルにおいて、潤滑剤における過塩基性サリチル酸マグネシウム洗浄剤とアルキレンビス(ジヒドロカルビルジチオカルバメート)添加剤との組合せが、潤滑剤のTBN/TAN交叉点を更に顕著に延長することを明確に証明している。500時間なるTBN/TAN交叉点を持つ本発明の潤滑剤2と、400時間なるTBN/TAN交叉点を持つ潤滑剤Cとを比較せよ。従って、本発明の潤滑剤は、延長されたドレイン間隔にとって適したものである。

【 0 0 5 9 】

【表 3】

表1

	TBN/TAN交叉点 (時間)
潤滑剤 A	225
潤滑剤 B	375
潤滑剤 C	400
潤滑剤 1	-
潤滑剤 2	500

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 1 0 M 139/00	(2006.01)	C 1 0 M 139/00	Z
C 1 0 M 137/10	(2006.01)	C 1 0 M 137/10	A
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 20/00	(2006.01)	C 1 0 N 20:00	Z
C 1 0 N 30/00	(2006.01)	C 1 0 N 30:00	Z
C 1 0 N 40/25	(2006.01)	C 1 0 N 40:25	

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(74)代理人 100123777

弁理士 市川 さつき

(74)代理人 100193493

弁理士 藤原 健史

(72)発明者 ジョナサン イー アユセデ

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07036 リンデン イースト リンデン アベニュー
1900 インフィニウム ユーエスエイ リミテッド パートナーシップ内

(72)発明者 キャサリン ヘレン フランプトン

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

(72)発明者 ローラ アン パーソンズ

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

(72)発明者 スティーブン ジョン マーシュ

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

(72)発明者 ロバート ウィリアム ショー

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

審査官 中野 孝一

(56)参考文献 特開2001-158896(JP,A)

特開2006-097027(JP,A)

特表平02-502027(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10M101/00-177/00