

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5215522号
(P5215522)

(45) 発行日 平成25年6月19日(2013.6.19)

(24) 登録日 平成25年3月8日(2013.3.8)

(51) Int.Cl.

F I

C 1 O M 169/04 (2006.01)
 C 1 O L 1/26 (2006.01)
 C 1 O L 1/30 (2006.01)
 C 1 O M 101/02 (2006.01)
 C 1 O M 107/08 (2006.01)

C 1 O M 169/04
 C 1 O L 1/26
 C 1 O L 1/30
 C 1 O M 101/02
 C 1 O M 107/08

B

請求項の数 2 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-585568 (P2002-585568)
 (86) (22) 出願日 平成14年4月5日(2002.4.5)
 (65) 公表番号 特表2004-530750 (P2004-530750A)
 (43) 公表日 平成16年10月7日(2004.10.7)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/010843
 (87) 国際公開番号 W02002/088284
 (87) 国際公開日 平成14年11月7日(2002.11.7)
 審査請求日 平成17年4月5日(2005.4.5)
 審判番号 不服2010-7859 (P2010-7859/J1)
 審判請求日 平成22年4月14日(2010.4.14)
 (31) 優先権主張番号 09/847,015
 (32) 優先日 平成13年5月1日(2001.5.1)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 500010875
 インフィニウム インターナショナル
 リミテッド
 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 アービングド
 ン ミルトン ヒル ビーオーボックス
 1
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 禎男
 (74) 代理人 100084009
 弁理士 小川 信夫
 (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】 小エンジン潤滑油用の燃焼改良添加剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記成分の混合物を含む、100 で少なくとも $6.5\text{mm}^2/\text{s}$ (cSt)の動粘度を有する2サイクル潤滑油組成物：

(a) 300～1500のMnを有するポリブテンポリマー 3～50質量%；

(b) 60～120 の引火点を有する通常液体の脂肪族炭化水素溶媒 2～45質量%；

(c) (1)ホウ素化窒素含有潤滑油分散剤と、(2)(i)ジアルキルジチオリン酸亜鉛、(ii)式(RX)₂P(:X)XHの酸ホスフェート(式中、RはHまたはC₃～C₂₀のヒドロカルビルであり、Rの少なくとも1個はヒドロカルビルであり、XはOまたはSである)、(iii)(ii)の酸ホスフェートのアミン塩(該アミンは、第1級または第2級のC₃～C₂₀脂肪族または芳香族アミンである)、および(iv)式P(OX')₃のホスファイト(式中、X'はHまたはヒドロカルビルであり、X'の少なくとも1個はヒドロカルビルであり、該ヒドロカルビルはC₁～C₂₀の脂肪族、芳香族またはアルキル芳香族ヒドロカルビル基である)からなる群から選ばれるリン化合物との反応生成物であって、ホウ素化窒素含有潤滑油分散剤と前記リン化合物とを、50～70の温度で15～60分加熱して反応させることにより得られる燃焼改良添加剤 0.1～10.0質量%；

(d) 潤滑粘度の鉱油または合成油 20～94.9質量%；および、

(e) 2サイクル潤滑油添加剤用の添加剤パッケージ 0～20質量%。

【請求項 2】

下記成分の混合物を含み、100 で少なくとも $6.5\text{mm}^2/\text{s}$ (cSt)の動粘度を有する、2サ

イクルエンジンおよび3～25馬力の小4サイクルエンジンの潤滑用の潤滑油組成物：

(a)300～1500のMnを有するポリブテンポリマー 3～50質量%；

(b)60～120 の引火点を有する通常液体の脂肪族炭化水素溶媒 2～15質量%；

(c)(1)ホウ素化窒素含有潤滑油分散剤と、(2)(i)ジアルキルジチオリン酸亜鉛、(ii)式 $(RX)_2P(:X)XH$ の酸ホスフェート(式中、RはHまたは $C_3 \sim C_{20}$ のヒドロカルビルであり、Rの少なくとも1個はヒドロカルビルであり、XはOまたはSである)、(iii)(ii)の酸ホスフェートのアミン塩(該アミンは、第1級または第2級の $C_3 \sim C_{20}$ 脂肪族または芳香族アミンである)、および(iv)式 $P(OX')_3$ のホスファイト(式中、X'はHまたはヒドロカルビルであり、X'の少なくとも1個はヒドロカルビルであり、該ヒドロカルビルは $C_1 \sim C_{20}$ の脂肪族、芳香族またはアルキル芳香族ヒドロカルビル基である)からなる群から選ばれるリン化合物との反応生成物であって、ホウ素化窒素含有潤滑油分散剤と前記リン化合物とを、50～70の温度で15～60分加熱して反応させることにより得られる燃焼改良添加剤 0.1～10質量%；

(d)潤滑粘度の鉱油または合成油 20～94.9質量%；および、

(e)2サイクル潤滑油添加剤用の添加剤パッケージ 0～20質量%。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な燃焼改良添加剤、および小エンジンを潤滑させるのに有用なそのような添加剤を含有する潤滑剤組成物に関する。さらに詳細には、本発明は、燃焼改良剤を含有することを特徴とする2サイクルオイルに関し、それによって、船外モーター、オートバイエンジン、モペッドエンジン、スノービルエンジン、芝刈り機エンジン等のようなガソリン供給型2サイクルエンジンにおいて燃焼室の縮小化およびピストン付着物の低減を示すオイルを提供する。2行程サイクルガソリンエンジンは、現在、50 cc未満の小エンジンから500 ccを越えるより高性能のエンジンまでの範囲にあり、一般的には、50～3000 ccの範囲に亘っている。そのような高性能エンジンの開発は、新しい2サイクルオイル規格および試験手順の必要性を生じている。

2サイクルエンジンは、燃料と潤滑剤を混合し、混合した組成物をエンジンに通すことにより或いは潤滑剤をエンジンシリンダーまたはクランクケース中に注入することによって潤滑させる。燃料と適合性のある種々のタイプの2サイクルオイルが当該技術において開示されている。典型的には、そのようなオイルは、オイルが工業規格試験に合格し2サイクルエンジンにおいて使用可能とするための種々の添加剤化合物を含有している。

本発明は、新規な燃焼改良添加剤を含有する、2サイクルエンジンおよび小4サイクルエンジン、即ち、約3～25馬力の4サイクルエンジンの双方を潤滑させるのに適する汎用性オイルに関する。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0002】

本発明は、ホウ素化窒素含有潤滑油分散剤とある種のリン化合物との反応生成物が2サイクルまたは小4サイクルエンジンオイル用の高度に有効な燃焼改良添加剤として機能するという発見に基づく。

【課題を解決するための手段】

【0003】

従って、本発明の1つの実施態様においては、下記成分の混合物を含む、100 で少なくとも $6.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ (cSt)の動粘度を有する2サイクル潤滑油組成物を見出した：

(a) 約300～1500の数平均分子量を有する、ポリブテン、ポリイソブチレンまたポリブテンとポリイソブチレンの混合物であるポリブテンポリマー 3～50質量%；

(b) 380 までの沸点を有する通常液体の炭化水素溶媒 2～45質量%；

(c) (1)ホウ素化窒素含有潤滑油分散剤と、(2)(i)ジアルキルジチオリン酸亜鉛、(ii)式 $(RX)_2P(:X)XH$ (式中、RはHまたは $C_3 \sim C_{20}$ のヒドロカルビルであり、Rの少なくとも1個

10

20

30

40

50

はヒドロカルビルであり、XはOまたはSであり得る)の酸ホスフェート、(iii) (ii)の酸ホスフェートのアミン塩(該アミンは、第1級または第2級の $C_3 \sim C_{20}$ 脂肪族または芳香族アミンである)、および(iv)式 $P(OX')_3$ (式中、X'はHまたはヒドロカルビルであり、X'の少なくとも1個はヒドロカルビルであり、該ヒドロカルビルは $C_1 \sim C_{20}$ の脂肪族、芳香族またはアルキル芳香族ヒドロカルビル基である)のホスファイトからなる群から選ばれるリン化合物との反応生成物である燃焼改良添加剤 0.1~10質量% ;

(d) 潤滑粘度の鉱油または合成油 20~94.9質量% ; および、

(e) 2サイクル潤滑油添加剤用の添加剤パッケージであって、そのような添加剤がポリブテン以外であり、その正常な付帯機能を与え且つ前記2サイクル潤滑油組成物が2サイクル潤滑油組成物の工業規格を満たすのを可能にする量で存在する添加剤パッケージ 0~20質量%。

すべてのパーセントは、完全配合潤滑油組成物の質量に基づく、活性成分基準の質量による。

【発明を実施するための最良の形態】

【0004】

本発明の潤滑油組成物において好ましい有用なポリブテンの混合物は、通常 C_4 オレフィンの重合により得られ、一般に約300~1500の数平均分子量を有するポリ-n-ブテンとポリイソブチレンの混合物であり、約400~1300の数平均分子量を有するポリイソブチレンまたはポリブテンが好ましく、最も好ましいのは約950の数平均分子量を有するポリブテンとポリイソブチレンの混合物である。数平均分子量(Mn)は、ゲル透過クロマトグラフィーによって測定する。100%ポリイソブチレンまたは100%ポリ-n-ブテンからなるポリマーも、本発明の範囲内および用語“ポリブテンポリマー”の意味内にある。

好ましいポリブテンポリマーは、約6質量%~50質量%のイソブチレンを含有し、残余が2-ブテン(シス-およびトランス-)1-ブテンの混合物と1質量%未満のブタジエンである C_4 オレフィン製油所流から調製したポリブテンとポリイソブチレンの混合物である。とりわけ好ましいのは、6~45質量%のイソブチレン、25~35質量%のブタンおよび15~50質量%の1-および2-ブテンからなる C_4 流から調製したポリマーである。ポリマーは、ルイス酸触媒により調製する。

本発明において有用な溶媒は、大気圧下で約380 よりは高くない沸点を有する通常液体の石油または合成炭化水素溶媒として一般に特徴付けし得る。そのような溶媒は、約60~120 範囲の引火点を有して、本発明の2サイクルオイルの引火点が70 よりも高いようであればならない。典型的な例としては、灯油；水素処理灯油；中留出物燃料；イソパラフィン系およびナフテン系脂肪族炭化水素溶媒；ダイマー；プロピレン、ブテンおよび同様なオレフィンのより高級のオリゴマー；パラフィン系および芳香族系炭化水素溶媒；並びにこれらの混合物がある。そのような溶媒は、炭素および水素以外の官能基を有し得るが、そのような基は上記2サイクルオイルの性能に悪影響を与えないこと条件とする。好ましいのは、ExxonMobil Chemical社から“Exxsol D80”として市販されている約91.1~113.9 の沸点範囲を有するナフテンタイプの炭化水素溶媒である。本発明の2サイクルオイルにおいては、好ましくは5~40質量%、より好ましくは10~40質量%の溶媒または溶媒混合物を使用する。

【0005】

本発明の2サイクルオイルの第3成分は、0.1~10質量%、好ましくは0.5~2.5質量%、より好ましくは0.75~2.0質量%の量で存在し得る燃焼改良添加剤である。

上記燃焼改良添加剤は、約0.1~5.0質量%のホウ素を含有するホウ素化窒素含有潤滑油分散剤とある種の油溶性リン化合物との反応生成物である。

上記窒素含有潤滑油分散剤は、分散すべき粒子と結合し得る官能基を有する油溶性高分子炭化水素主鎖を含む。典型的には、該分散剤は、アミン、アミド、またはしばしば橋架け基を介して上記ポリマー主鎖に結合する成分を含む。該分散剤は、例えば、長鎖炭化水素置換モノ-およびジ-カルボン酸またはそれらの無水物の油溶性塩、アミノ-エステル、アミド、イミド、およびオキサゾリン；直接結合したポリアミンを有する長鎖脂肪族炭化

10

20

30

40

50

水素；並びに長鎖置換フェノールをホルムアルデヒドおよびポリアルキレンポリアミンと縮合させることによって調製したマンニッヒ縮合生成物、およびコッホ反応生成物から選択し得る。

上記油溶性高分子炭化水素主鎖は、典型的にはオレフィンポリマー、とりわけ主要モル量(即ち、50モル%よりも多い)の $C_2 \sim C_{18}$ オレフィン(例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、ペンテン、オクテン-1、スチレン)、典型的には $C_2 \sim C_5$ オレフィンを含むポリマーである。上記油溶性高分子炭化水素主鎖は、ホモポリマー(例えば、ポリプロピレンまたはポリイソブチレン)または2種以上のそのようなオレフィンのコポリマー(例えば、エチレンと、プロピレンおよびブチレンのようなアルファ-オレフィンとのコポリマー、または2種以上のアルファ-オレフィンのコポリマー)であり得る。他のコポリマーとしては、コポリマーのモノマーの小モル量、例えば、1~10モル%が $C_3 \sim C_{22}$ 非共役ジオレフィンのようなアルファ、 β -ジエンであるコポリマー(例えば、イソブチレンとブタジエンのコポリマー、またはエチレンと、プロピレンと、1,4-ヘキサジエンまたは5-エチリデン-2-ノルボルネンとのコポリマー)がある。700~5000のMnを典型的に有するアタクチックプロピレンオリゴマーも、EP-A-490454号に記載されているようにして、また、ポリエポキシドのようなヘテロポリマーも使用し得る。

10

1つの好ましい群のオレフィンポリマーは、ポリブテン、とりわけ、C4製油所流の重合によって調製し得るようなポリイソブテン(PIB)またはポリ-n-ブテンである。もう1つの好ましい群のオレフィンポリマーは、各々の場合において高度(例えば、> 30%)の末端ビニリデン不飽和を有するメタロセン化学物を使用して調製し得るようなエチレンアルファ-オレフィン(EAO)コポリマーまたはアルファ-オレフィン ホモ-およびコポリマーである。

20

【0006】

上記油溶性高分子炭化水素主鎖は、300~20,000範囲内の数平均分子量(Mn)を通常有する。この主鎖のMnは、好ましくは500~10,000、より好ましくは700~5,000範囲内にあり、この主鎖の使用は、分散性の基本的な機能を有する成分を調製することである。ポリエポキシドのようなヘテロポリマーも、成分を調製するのに有用である。比較的低分子量($M_n = 500 \sim 1500$)および比較的高分子量($M_n = 1500 \sim 5,000$)のポリマー共に、分散剤を調製するのに有用である。分散剤において使用するのにとりわけ有用なオレフィンポリマーは、900~3000の範囲内のMnを有する。この成分に有効な粘度改良効果を持たせることも意図する場合には、典型的には2,000~20,000のMnを有する高めの分子量を使用するのが望ましく、また、この成分が主に粘度改良剤として機能するのを意図する場合には、その分子量は20,000から500,000まであるいはそれ以上のMnを有する幾分高めであってもよい。分散剤を調製するのに使用する官能化オレフィンポリマーは、好ましくは、ポリマー鎖当りおよそ1個の末端二重結合を有する。

30

上記油溶性高分子炭化水素主鎖は、官能化して、官能基をポリマー主鎖中に導入するかあるいはポリマー主鎖からペンダントする1個以上の基として導入し得る。官能基は、典型的に極性であり、P、O、S、Nまたはハロゲンのような1個以上のヘテロ原子を含有する。官能基は、置換反応によって上記油溶性高分子炭化水素主鎖の飽和炭化水素部分に、あるいは付加または付加環化反応によってオレフィン部分に結合させ得る。また、官能基は、酸化またはポリマー鎖末端の開裂(例えば、オゾン分解におけるようにして)と併せてもポリマー中に導入し得る。

40

【0007】

有用な官能化反応としては、オレフィン結合に対しての上記ポリマーアリル系のハロゲン化およびその後のハロゲン化ポリマーとエチレン系不飽和官能性化合物との反応(例えば、そのポリマーをマレイン酸または無水マレイン酸と反応させるマレイン化)；上記ポリマーと不飽和官能性化合物とのハロゲン化なしの“エン”反応による反応；上記ポリマーと少なくとも1個のフェノール基との反応(この反応は、マンニッヒ塩基タイプの縮合における誘導化を可能にする)；ヒドロホルミル化触媒を使用しての一酸化炭素と不飽和点での上記ポリマーとの反応、または $-CH_2-$ にまたはイソもしくはネオ位置で結合させた力

50

ルボニル基を導入するコッホタイプの反応；上記ポリマーと官能性化合物とのフリーラジカル触媒を使用してのフリーラジカル付加による反応；および空気酸化法、エポキシ化、クロロアミノ化、またはオゾン分解による上記ポリマーの反応がある。

上記官能化油溶性高分子炭化水素主鎖は、その後、アミン、アミノ-アルコール、アルコール、金属化合物またはこれらの混合物のような求核性反応物によってさらに誘導して、相応する誘導体を調製し得る。官能化ポリマーを誘導させるのに有用なアミン化合物は、少なくとも1個のアミン基を含み、さらに、1個以上の追加のアミンまたは他の反応性もしくは極性基を含み得る。これらのアミンは、ヒドロカルビルアミンであり得るか、あるいは主としてヒドロカルビルアミンであり得、そのヒドロカルビル基は、他の基、例えば、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミド基、ニトリル、イミダゾリン基等を含む。とりわけ有用なアミン化合物としては、モノ-およびポリアミン、例えば、分子中に約2~60個、好都合には2~40個(例えば、3~20個)の総炭素原子数と約1~12個、好都合には3~12個、好ましくは3~9個の窒素原子を有するポリアルキレンおよびポリオキシアルキレンポリアミンがある。アルキレンジハライドとアンモニアとの反応によって調製した混合物のようなアミン化合物の混合物は、有利に使用することができる。好ましいアミンは、例えば、1,2-ジアミノエタン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,6-ジアミノヘキサン；ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミンのようなポリエチレンアミン；および1,2-プロピレンジアミンおよびジ-(1,3-プロピレン)トリアミンのようなポリプロピレンアミンのような脂肪族飽和アミンである。

【0008】

分散剤の好ましい基は、無水コハク酸基で置換し且つポリエチレンアミン(例えば、テトラエチレンペンタミン)、トリスメチロールアミノメタンのようなアミノアルコール、メタロセン触媒重合のポリマー生成物、および任意成分としてのアルコールおよび反応性金属のような追加の反応物と反応させた基である。また、ポリアミンを米国特許第5,225,092号に示されている方法によって直接ポリマー主鎖に結合させた分散剤；およびハロゲン化炭化水素上のハロゲン基を種々のアルキレンポリアミンで置換させている米国特許第3,275,554号および米国特許第3,565,804号の分散剤も有用である。

もう1つの群の分散剤は、マンニツヒ塩基縮合生成物を含む。一般に、約1モルのアルキル置換モノ-またはポリヒドロキシベンゼンを約1~2.5モルのカルボニル化合物(例えば、ホルムアルデヒドおよびパラホルムアルデヒド)および0.5~2モルの、例えば、米国特許第3,442,808号に開示されているようなポリアルキレンポリアミンと縮合させることによって調製する。そのようなマンニツヒ縮合生成物は、メタロセン触媒重合ポリマー生成物をベンゼン基上の置換体として含み得、米国特許第3,442,808号に示されている方法と同様な方法で、無水コハク酸上に置換させたそのようなポリマーを含有する化合物と反応させ得る。

ホウ素化分散剤は、上記窒素含有分散剤を、0.01~3.0のホウ素対窒素モル比を与える量の酸化ホウ素、ハロゲン化ホウ素、ホウ酸およびホウ酸エステル、または高ホウ素化低Mn分散剤からなる群から選ばれたホウ素化合物で処理することによって調製する。有用であるには、上記分散剤は、ホウ素化分散剤の総質量基準で約0.1~5質量%のホウ素を含有する。ホウ素は、生成物中で脱水ホウ酸ポリマー(主として、 $(\text{HBO}_2)_3$)として生じ、上記分散剤の窒素原子にアミン塩、例えば、メタホウ酸塩として結合するものと信じられている、ホウ素化は、約0.05~4質量%、例えば、1~3質量%(アシル窒素化合物の質量基準で)のホウ素化合物、好ましくはホウ酸を、通常スラリーとして、上記窒素含有分散剤に加え、攪拌しながら、135~190℃、例えば、140~170℃で1~5時間加熱し、その後、窒素ストリップングすることによって容易に実施し得る。また、ホウ素処理は、ホウ酸を、上記カルボン酸物質とアミンの熱反応混合物に水を除去しながら添加することによっても実施し得る。さらに米国特許第5,464,549号(参考として、本明細書に引用する)に開示されているような他の最終工程も使用し得る。

【0009】

好ましくは、上記燃焼改良添加剤は、ホウ素化ヒドロカルビルスクシンイミド潤滑油分

10

20

30

40

50

分散剤(そのヒドロカルビルは300~3,000のMnを有する)をある種の油溶性リン化合物と反応させるかあるいは複合体化させることによって調製する。上記ヒドロカルビルは、好ましくは300~3,000、より好ましくは450~2,500のMnを有するポリイソブテニルである。これらの分散剤は、当該技術において周知であり、ヒドロカルビル、例えば、ポリイソブテニル無水コハク酸をテトラエチレンペンタミンまたはジエチレントリアミンのようなポリエチレンアミンと反応させることによって調製する。

上記燃焼改良添加剤を調製するためには、上記分散剤を、ある種の油溶性リン化合物と、各反応物を50 ~ 70 の温度で15~60分間、好ましくは約30分間一緒に加熱することによって反応させるかあるいは複合体化させる。安定な複合体または反応生成物の形成は、室温への冷却時に、分離の形跡がないことによって示される。そのようにして調製した添加剤は、室温において、均質で安定な透明液体である。ホウ素対リン化合物のモル比は、0.1:1~1.2:1、好ましくは0.5:1~1:1であり得る。反応生成物または複合体化生成物の正確な生成メカニズムは、完全には理解されていない。

【0010】

上記分散剤との反応または複合体化に適するリン化合物は、下記からなる群から選ばれる：

(i) $C_3 \sim C_{12}$ 、好ましくは $C_4 \sim C_8$ の脂肪族アルコールを P_2S_5 と反応させてジアルキルチオリン酸を生成させ、次いで、これを酸化亜鉛と反応させてZDDPを生成させることによって調製する油溶性ジアルキルジチオリン酸亜鉛(ZDDP)；

(ii) 式 $(RX)_2P(:X)XH$ (式中、RはHまたは $C_3 \sim C_{20}$ のヒドロカルビルであり、Rの少なくとも1個はヒドロカルビルであり、XはOまたはSであり得、Xは好ましくはOであり、Rヒドロカルビルは好ましくは $C_3 \sim C_{12}$ アルキル基である)の酸ホスフェート；

(iii) (ii)の酸ホスフェートのアミン塩(該アミンは、第1級または第2級の $C_3 \sim C_{20}$ 脂肪族または芳香族アミン、好ましくは第1級または第2級 $C_3 \sim C_{16}$ アルキルアミンである)；および、

(iv) 式 $P(OX')_3$ (式中、 X' はHまたはヒドロカルビルであり、 X' の少なくとも1個はヒドロカルビルであり、該ヒドロカルビルは $C_1 \sim C_{20}$ のアルキルもしくはアルケニルのような脂肪族、芳香族またはアルキル芳香族ヒドロカルビル基であり、 X' は好ましくは $C_1 \sim C_3$ アルキルフェニルである)のホスファイト。トリクレシルホスファイトが、とりわけ好ましい。

上述の燃焼改良添加剤は、新規な物質の組成と考えられ、それ自体、本発明のさらなる実施態様を構成する。

上述の2サイクルオイルおよび汎用性の小エンジンオイル以外に、本発明のさらなる実施態様は、有効量の本発明の上記新規な燃焼改良添加剤を含む潤滑粘度のオイルを含み、そのような有効量とは、0.5~2.5質量%のような0.1~10.0質量%である。

【0011】

本発明の潤滑組成物の第4成分は、潤滑粘度、即ち、40 で約20~180 cSt、好ましくは55~180 cStの粘度を有し、100 で6.5~14 cSt範囲の最終2サイクルオイルを与えるオイルである。

本発明におけるこれらの潤滑粘度のオイルは、天然または合成油であり得る。そのようなオイルの混合物も、多くの場合有用である。オイルのブレンドも、最終粘度が40 で20~180 cStである限り使用し得る。

天然油としては、液体石油のような鉱質潤滑油、およびパラフィン系、ナフテン系または混合パラフィン-ナフテン系タイプの溶媒処理または酸処理の鉱質潤滑油がある。石炭または頁岩から誘導された潤滑粘度のオイルも、有用なベースオイルである。

合成潤滑油としては、エステル、重合または共重合オレフィン、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、並びにこれらの誘導體、アナログおよびホモログのような炭化水素油がある。

【0012】

アルキレンオキサイドポリマー(即ち、末端ヒドロキシル基をエステル化、エーテル化

10

20

30

40

50

等によって修飾したホモポリマー、インターポリマーおよびこれらの誘導体)は、本発明の目的において、とりわけアルコール燃料と組合せた使用において公知の合成潤滑油の好ましい群を構成する。これらのポリマーとしては、エチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドの重合によって調製したオイル、これらポリオキシアルキレンポリマーのアルキルおよびアリアルエーテル(例えば、1000の平均分子量を有するメチルポリプロピレングリコールエーテル、500~1000の分子量を有するポリエチレングリコールのジフェニルエーテル、1000~1500の分子量を有するポリプロピレングリコールのジエチルエーテル等)、またはそれらのモノ-およびポリカルボン酸エステル、例えば、酢酸エステル、混合 $C_3 \sim C_8$ 脂肪酸エステルもしくはテトラエチレングリコールの C_{13} オクソ酸ジエステルが例示される。

10

合成潤滑油のもう1つの適切な群は、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、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等)と種々のアルコール(例えば、ブチルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、ドデシルアルコール、トリデシルアルコール、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等)とのエステルを含む。これらエステルの特定の例としては、ジオクチルアジペート、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、1モルのセバシン酸を2モルのテトラエチレングリコールおよび2モルの2-エチルヘキサン酸と反応させることによって調製した複合エステル等がある。

20

【0013】

合成油として有用なエステルとしては、 $C_5 \sim C_{18}$ モノカルボン酸と、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、トリペンタエリスリトール等のようなポリオールおよびポリオールエーテルとから調製したエステルもある。

上述したタイプの未精製、精製および再精製天然または合成油(並びにこれらの任意の2種以上の混合物)を、本発明の潤滑剤組成物において使用し得る。未精製油は、さらに精製処理されることなく天然または合成源から直接得られた油である。例えば、レトルト操作から直接得られた頁岩油、1次蒸留から直接得られた石油またはエステル化法から直接得られさらに処理することなく使用されるエステル油は、未精製油であろう。精製油は、1以上の精製工程でさらに処理され1つ以上の特性が改良されていること以外は、未精製油と同様である。溶媒抽出、2次蒸留、酸または塩基抽出、濾過、パーコレーション等のような多くのそのような精製方法は、当業者にとって公知である。すでに業務において使用済みである再精製油は、精製油を得るのに使用する方法と同様な方法によって得られる。そのような再精製油は、再生油または再処理油としても知られており、多くの場合、使用済み添加剤および油分解生成物の除去に関連する方法によってさらに処理される。

30

【0014】

本発明は、1種以上の通常の2サイクル潤滑油添加剤を含有する添加剤パッケージの0~20質量%の存在をさらに含み、これらの添加剤は、特定の目的において、そのような潤滑油中に通常含ませる任意の添加剤であり得る。好ましくは0.5~15質量%、より好ましくは0.5~7.0質量%の上記添加剤パッケージを使用する。

40

本発明の組成物において存在し得る上記添加剤パッケージ成分用のそのような通常の添加剤としては、腐蝕抑制剤、酸化抑制剤、摩擦改良剤、分散剤、発泡防止剤、耐磨耗剤、流動点降下剤、金属清浄剤、錆止め剤、好ましくは潤滑剤等がある。

空冷エンジン用の2サイクルエンジンオイルにおける好ましい添加剤パッケージは、(i)潤滑油中で0.2~5質量%、好ましくは1~3質量%の分散剤を与えるような量で存在するホウ素化ポリイソブチニル(Mn 400~2500、好ましくはMn 950)スクシンイミド、および(ii)中性金属清浄剤であるかあるいは総塩基価が200以下であるような過塩基性であり、潤滑

50

油中に0.1~2質量%、好ましくは0.2~1質量%の金属清浄剤添加剤を与えるような量で存在する金属フェナート、スルホン酸塩またはサリチル酸塩油溶性清浄剤添加剤を含む。上記金属は、好ましくは、ナトリウム、カルシウム、バリウムまたはマグネシウムである。中性カルシウム硫化フェナートが好ましい。

腐蝕抑制剤は、0.01~3質量%、好ましくは0.01~1.5質量%の量で存在し、例としては、ホスホ硫化炭化水素、およびホスホ硫化炭化水素をアルカリ土類金属酸化物または水酸化物と反応させることによって得られる生成物がある。もう1つの有用な腐蝕抑制剤は、ベンゾトリアゾールである(プロピレングリコール中35質量%活性成分)。

【0015】

酸化抑制剤は、0.01~5質量%、好ましくは0.01~1.5質量%の量で存在し、カルシウムノニルフェノールスルフィド、バリウム t-オクチルフェノールスルフィドのような好ましくは $C_5 \sim C_{12}$ アルキル側鎖を有するアルキルフェノールチオエステルのアルカリ土類金属塩；ジオクチルフェニルアミン；並びに硫化またはホスホ硫化炭化水素およびヒンダードフェノールを例とする酸化防止剤である。また、 $C_{10} \sim C_{18}$ 油溶性脂肪酸の銅塩のような油溶性酸化防止剤銅化合物も存在する。

摩擦改良剤は、0.01~3質量%、好ましくは0.01~1.5質量%の量で存在し、脂肪酸のエステルおよびアミド、ダイマー化脂肪酸のグリセリンエステルおよびコハク酸エステル、またはこれらの金属塩がある。

流動点降下剤は、潤滑油流動改良剤としても知られ、0.01~2質量%、好ましくは0.01~1.5質量%の量で使用し、流体が流動する温度を低下させ得、これらの添加剤の典型は、好ましくは $C_8 \sim C_{18}$ または C_{14} ジアルキルフマレート酢酸ビニルコポリマー、ポリメタクリレート、およびワックスナフタレンである。

また、発泡制御は、シリコン油およびポリジメチルシロキサンのようなポリシロキサンタイプの発泡防止剤によって得ることができる；アクリレートポリマーも適している。これらの発泡防止剤は、最終オイルにおいて、5~25 ppmの量で使用する。

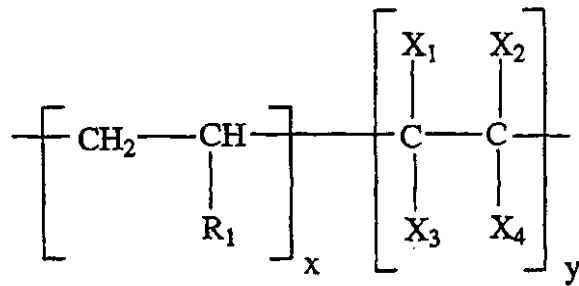
耐摩耗剤は金属部材の磨耗を低減させ、その代表的な物質は、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、ジアリールジリン酸亜鉛、および硫化イソブチレンである。これらは、0.01~5質量%の量で使用する。しかし、好ましくは、本発明の2サイクルまたは汎用性オイルは、本発明の上記燃焼改良添加剤がオイルに適切な耐摩耗特性も与えることから、上述のジアルキルジチオリン酸亜鉛またはジアリールジチオリン酸亜鉛耐摩耗剤も、あるいは他のいかなるの耐摩耗剤も含有しない。

【0016】

本発明において有用な潤滑剤は、広範囲の油溶性物質から選択し得る。一般に、これらの潤滑剤は、1~20質量%、好ましくは約5~15質量%の量で存在する。潤滑剤としては、 $C_5 \sim C_{15}$ モノカルボン酸のポリオールエステルのようなポリオールエーテルおよびポリオールエステル、とりわけそのような酸のペンタエリスリトール、トリメチロールプロパンおよびネオペンチルグリコールの合成潤滑性エステル(該エステルは、100 で少なくとも9 mm²/s (cSt)の粘度を有する)；石油から潤滑油留分調製の結果として生成した蒸留残渣から誘導された高粘稠鉱油留分であるブライト・ストックのような天然油がある。

好ましい潤滑剤は、100 で20~50 mm²/s (cSt)の粘度を有する -オレフィン/ジカルボン酸エステルコポリマーであり、下記の一般式によって示される：

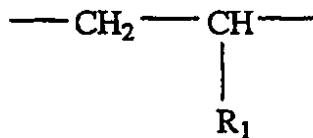
【化 1】



(式中、 R_1 は、直鎖または枝分れのアルキル基であり； X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 は、同一または異なるものであり得、各々、水素、直鎖または枝分れのアルキル基、式 $\text{R}_2 - \text{CO}_2\text{R}_3$ で示される基または式 CO_2R_4 で示されるエステル基(式中、 R_2 は直鎖または枝分れのアルキレン基であり、 R_3 および R_4 は、同一または異なるものであり得、各々、直鎖または枝分れのアルキル基である)であり、 X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 のうちの任意の2個は、各々、上記のエステル基であり； x および y は、同一または異なるものであり得、各々、正数である)。

下記の式：

【化 2】

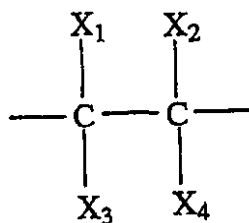


によって示される上記の構造は、 α -オレフィンから誘導され、その α -オレフィンの炭素原子数は、好ましくは3~20個、さらに好ましくは6~18個である。 α -オレフィンの例としては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセンおよび1-エイコセンがある。

【0017】

下記の式：

【化 3】



によって示される構造は、エチレン結合を有するジカルボン酸のエステルから誘導される。ジカルボン酸の例としては、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、およびイタコン酸がある。アルコールは、好ましくは1~20個の炭素原子、さらに好ましくは3~8個の炭素原子を有するアルコールである。アルコールの例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール(好ましい)、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール、トリデカノール、テトラデカノール、ペンタデカノール、ヘキサデカノール、ヘプタデカノール、オクタデカノール、ノナデカノールおよびエイコサノールがある。成分(A)は、上述の α -オレフィンを上述のジカルボン酸エステルと共重合させることによって調製する。この方法は、日本特許公開公報昭58-65246号に詳細に記載されている。 α -オレフィン(x)対ジカルボン酸エステル(y)のモル比は、好ましくは $x:y = 1:9 \sim 9:1$ である。上記エス

10

20

30

40

50

テルコポリマーの数平均分子量は、好ましくは1000～3000である。その動粘度は、100で20～50 mm²/s (cSt)、好ましくは100で30～40 mm²/s (cSt)であるべきである。これらの物質は、Akzo Chemicals社から商品名“Ketjenlube”として入手可能である。

【0018】

他の適切な潤滑剤としては、ジヒドロカルビルヒドロカルビルホスホネートのようなリン含有添加剤、および硫化油脂、硫化イソブチレン、ジアルキルポリスルフィドおよびイオウ橋架け型フェノール(ノニルフェノールポリスルフィドのような)のようなイオウ含有潤滑剤がある。

他の適切な潤滑剤としては、脂肪酸(そのダイマーおよびトリマーを包含する)、脂肪酸エーテル、脂肪酸エステル、エチレンオキサイド/プロピレンオキサイドコポリマーおよびこれらの物質の脂肪酸エステルのようなメトキシ化脂肪酸エーテルおよびエステル、並びに植物油、グリセリド等のような天然物質がある。さらに適切な潤滑剤としては、トリクレシルホウ酸エステル縮合物のようなホウ酸エステル、並びにトリクレシルホスフェートおよび他のトリアルキルまたはトリアリールホスファイトおよびホスフェートのようなリン含有エステルがある。他の潤滑剤としては、4～24個の炭素原子を有する第1級または第2級脂肪族アミンの正リン酸または硫酸塩、アルキル基中に平均で3～12個の炭素原子を有するジアルキルシトレート、脂肪族ジカルボン酸およびそのエステル、塩素化ワックス、およびハロゲン化ベンゼンおよびナフタレンのようなポリハロ芳香族化合物がある。

【0019】

本発明の2サイクル潤滑油組成物は、そのような2サイクルエンジンにおいて使用する燃料と自由に混合する。そのような潤滑油と燃料との混合物は、本発明のさらなる実施態様を構成する。2サイクルエンジンにおいて有用な燃料は、当業者にとって周知であり、主要量の炭化水素質石油留出物燃料のような通常液体の燃料を一般に含有し、例えば、モーターガソリンは、ASTM規格D-439-73において定義されている。そのような燃料は、アルコール、エーテル、有機ニトロ化合物等、例えば、メタノール、エタノール、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、ニトロメタンのような非炭化水素質物質も含有し得、そのような燃料は、とうもろこし、アルファ頁岩および石炭のような植物および鉱物資源から誘導された液体燃料同様に、本発明の範囲内にある。そのような燃料混合物の例は、ガソリンとエタノール、ディーゼル燃料とエーテル、ガソリンとニトロメタン等の組合せである。ガソリン、即ち、10%蒸留点で60 ないし90%蒸留点で205 のASTM沸点を有する炭化水素の混合物が好ましい。無鉛ガソリンは、とりわけ好ましい。

本発明の2サイクル潤滑剤は、潤滑油1質量部当り約20～250質量部の燃料、より典型的には潤滑油1質量部当り約30～100質量部の量の燃料との混合物において使用する。また、本発明の潤滑剤は、本発明の潤滑剤を2サイクルエンジンのシリンダーまたはクランクケースに直接注入させることによって使用し得る。

また、本発明のエンジン燃焼改良添加剤は、小4サイクルエンジン、即ち、3～25馬力(hp) (2.24～18.64 kW)、好ましくは4～6 hp (2.98～4.53 kW)、または100～200 ccのエンジンの潤滑用に有効な潤滑油の製造においても、当該燃焼改良添加剤が4サイクルオイル組成物に必要な耐磨耗特性を与えることから有効である。即ち、本発明によれば、いわゆる汎用性オイル、即ち、2サイクルおよび小4サイクルエンジンの双方において適するオイルを調製することが可能である。そのような汎用性オイルは、上述の2サイクルオイルと同じ成分を含有するが、2～15質量%の溶媒を含有し、亜鉛含有耐磨耗添加剤のような耐磨耗添加剤(本発明の燃焼改良添加剤以外の)を何ら含まないのが好ましい。

【0020】

従って、下記成分の混合物を含み、100で少なくとも6.5 mm²/s (cSt)の動粘度を有する、2サイクルエンジンおよび3～25馬力(2.24～18.64 kW)の小4サイクルエンジンの潤滑に適する汎用性潤滑油組成物も見出した：

(a) 約300～1500の数平均分子量を有するポリブテン、ポリイソブチレンまたはポリブテンとポリイソブチレンの混合物であるポリブテンポリマー 3～50質量%；

(b) 380 までの沸点を有する通常液体の炭化水素溶媒 2～15質量%；

10

20

30

40

50

(c) (1)ホウ素化窒素含有潤滑油分散剤と、(2) (i)ジアルキルジチオリン酸亜鉛、(ii)式 $(RX)_2P(:X)XH$ の酸ホスフェート(式中、RはHまたは $C_3 \sim C_{20}$ のヒドロカルビルであり、Rの少なくとも1個はヒドロカルビルであり、XはOまたはSであり得る)、(iii) (ii)の酸ホスフェートのアミン塩(該アミンは、第1級または第2級の $C_3 \sim C_{20}$ 脂肪族または芳香族アミンである)、および(iv)式 $P(OR')_3$ のホスファイト(式中、X'はHまたはヒドロカルビルであり、X'の少なくとも1個はヒドロカルビルであり、該ヒドロカルビルは $C_1 \sim C_{20}$ の脂肪族、芳香族またはアルキル芳香族ヒドロカルビル基である)からなる群から選ばれるリン化合物との反応生成物である燃焼改良添加剤 0.1~10質量%；

(d) 潤滑粘度の鉱油または合成油 20~94.9質量%；および、

(e) 2サイクル潤滑油添加剤用の添加剤パッケージであって、そのような添加剤がポリブテンポリマー以外であり、その正常な付帯機能を与え且つ2サイクル潤滑油組成物の工業規格を満たす量で存在する添加剤パッケージ 0~20質量%。

10

好ましい汎用性オイルは、ジアルキルジチオリン酸亜鉛と上記ホウ素化分散剤との反応生成物である燃焼改良添加剤を含む。

本発明を以下の実施例によりさらに具体的に説明するが、これらの実施例は、本発明の範囲を限定するものとみなすべきでない。パーセントは質量による。

【実施例1】

【0021】

下記からなる2サイクル試験を調製した：

(a) 5.0%のMn 950ポリイソブテニルスクシニミド分散剤の50.5%鉱油溶液；

20

(b) 5.0%のMn 700ポリイソブテニルスクシニミド分散剤の75%鉱油溶液；

(c) 10.0%のMn 950ポリイソブチレン；

(d) 25.0%のナフテンタイプの炭化水素溶媒(b.p.範囲91.1~113.9、ExxonMobil Chemical社から“Exxol D80”として市販されているもの)；

(e) 5.0%のブライト・ストック潤滑剤；

(f) 50.0%の鉱油潤滑油。

以下のA、BおよびCと表示した3種の燃焼改良添加剤を調整した。各々、1.3質量%のホウ素を含有するホウ素化ポリイソブテニル(Mn 950)スクシニミド分散剤との50%/50%(質量%)混合物の反応生成物であった：

A：メチルイソブチルカルビノールから調製したジアルキルジチオリン酸をプロピレンオキサイドおよび P_2O_5 と先ず反応させ、これを C_{12}/C_{14} t-アルキル第1級アミンで部分中和させることによって調製した酸ホスフェートアミン塩；このアミン塩は、鉱油中75質量%溶液として調製する；

30

B： P_2S_5 、2-メチル-1-プロパノール、ペンタン-1-オールおよび2-メチル-ブタノールから調製したZDDPの鉱油中74質量%溶液；

C：混合酸アルキルホスフェートのアミン塩の灯油中80%溶液。

【0022】

1.48質量%の添加剤Bを含有する上記試験オイルサンプルを実験室オイル燃焼試験に供した。その試験手法は、下記のとおりである：

1ガロン(3.785リットル)の缶キャップを、以前に使用されていた場合には、スチールウール(鋼綿)と粉末クレンザーを使用して清浄化し、紙タオルで乾燥させ、IOSOL 1520湿潤紙タオルでこすった。その後、缶キャップをホットプレート上で加熱し、デシケーター内で冷却し、4桁まで秤量した。(注：キャップの溝内の炭素質付着物は、この手法によっては完全に除去されない。必要に応じて、存在し得る過剰の蓄積物は、スチールスパチュラで除去した)。

40

評価すべきオイル 7ミリリットルを上記キャップ中に注入した。その後、キャップを6オンス(170.1 g)缶の中心に置き、次に、この2つの容器をヒューム・フード内に収容した予備加熱ホットプレート上の中心に置いた。

2分の予備加熱後、オイルをボタン発火銃により点火した。秒ストップ・ウォッチを始動させ、ヒューム・フードのドアを閉めた。ヒューム・フードからの気流、相対湿度、実

50

験室温度および大気圧を記録した。

燃え尽き時間を記録した。その後、缶をホットプレートから火箸で取出し、ピンセットを使用して、キャップを再度デシケーター内に入れた。冷却時に、キャップを再秤量し、オイル100 ml当りの残渣を算出した。

結果を表 1 に示す。

表 2 は、Canadian Tire社から商業的に入手し得る 2 サイクルオイルである “Motomaster Premium Outboard Motor Oil” に添加したときの添加剤A、BおよびCの結果であり、公知の燃焼改良剤である “Molyvan-L” との比較を行っている。表 2 は、添加剤A、BおよびCが満足し得る性能を発揮することを示している。

10

【 0 0 2 3 】

表 1

試験オイル中の添加剤Bにおける燃焼試験結果

20

試験 No.	処理、質量%	燃焼時間 分：秒	残渣総量 g/100 mlオイル
1	無し	8：14	5.71
2	1.48	9：00	4.68
3	1.48	8：56	4.61

【 0 0 2 4 】

表 2

“Motomaster Premium” に添加した各燃焼改良剤における燃焼試験結果

30

試験No.	添加剤、質量%	処理、質量%	燃焼時間 分：秒	残渣総量 g/100 mlオイル
1	無し	--	8：19	7.03
2	Molyvan-L ⁽¹⁾	1.09	7：57	4.72
3	A	1.09	8：03	6.76
4	A	2.15	7：48	6.12
5	B	1.09	8：47	4.92
6	B	2.15	8：55	4.24
7	C	2.15	8：06	5.92

40

(1) 上記燃焼試験における公知の燃焼改良剤：硫化オキシモリブデンジアルキルジチオホスフェート

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 1 0 M	137/02	(2006.01)	C 1 0 M	137/02	
C 1 0 M	137/04	(2006.01)	C 1 0 M	137/04	
C 1 0 M	137/08	(2006.01)	C 1 0 M	137/08	
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	137/10	B
C 1 0 M	143/06	(2006.01)	C 1 0 M	137/10	Z
C 1 0 M	159/12	(2006.01)	C 1 0 M	139/00	A
C 1 0 N	10/04	(2006.01)	C 1 0 M	143/06	
C 1 0 N	20/02	(2006.01)	C 1 0 M	159/12	
C 1 0 N	20/04	(2006.01)	C 1 0 N	10:04	
C 1 0 N	30/00	(2006.01)	C 1 0 N	20:02	
C 1 0 N	40/26	(2006.01)	C 1 0 N	20:04	
			C 1 0 N	30:00	Z
			C 1 0 N	40:26	

- (72)発明者 ハートリー ロルフ ジェイ
 アメリカ合衆国 ニュージャージー州 0 8 5 1 2 クランバリー ウィンウッド ドライヴ 2
 0
- (72)発明者 リー サルヴァートル
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 1 0 1 0 フランクリン スクエア プラト ストリート
 7 3 2
- (72)発明者 ストーヴァー ウィリアム エイチ
 カナダ オンタリオ エヌ7エス 2ゼット3 サーニア マーフィー ロード 1 6 3 2

合議体

審判長 松浦 新司

審判官 磯貝 香苗

審判官 新居田 知生

- (56)参考文献 米国特許第5, 3 3 0, 6 6 7 (U S, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

C10M 101/00-177/00