

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5414268号
(P5414268)

(45) 発行日 平成26年2月12日(2014.2.12)

(24) 登録日 平成25年11月22日(2013.11.22)

(51) Int.Cl.

F I

C 1 O M 141/12 (2006.01) C 1 O M 141/12
 C 1 O M 129/10 (2006.01) C 1 O M 129/10
 C 1 O M 133/12 (2006.01) C 1 O M 133/12
 C 1 O M 137/10 (2006.01) C 1 O M 137/10
 C 1 O M 139/00 (2006.01) C 1 O M 139/00

A

請求項の数 3 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-504340 (P2008-504340)
 (86) (22) 出願日 平成18年3月27日(2006.3.27)
 (65) 公表番号 特表2008-535965 (P2008-535965A)
 (43) 公表日 平成20年9月4日(2008.9.4)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2006/011598
 (87) 国際公開番号 W02006/105267
 (87) 国際公開日 平成18年10月5日(2006.10.5)
 審査請求日 平成21年2月6日(2009.2.6)
 (31) 優先権主張番号 60/665,961
 (32) 優先日 平成17年3月29日(2005.3.29)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

前置審査

(73) 特許権者 594066006
 アルベマール・コーポレーション
 アメリカ合衆国ルイジアナ州70801パ
 トンルージュ・フロリダストリート451
 (74) 代理人 110000741
 特許業務法人小田島特許事務所
 (72) 発明者 ガット, ビンセント・ジェイムズ
 アメリカ合衆国ルイジアナ州70810パ
 トンルージュ・ファイブオークスドライブ
 17639
 (72) 発明者 モール, ウィリアム・エミル
 アメリカ合衆国ルイジアナ州70815パ
 トンルージュ・ブーアヒーズドライブ79
 7

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リン量を減じた潤滑油組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) グループII、グループIII、グループIV及び合成エステルベース原料からなる群から選択される潤滑粘度のオイル主成分量、

(b) 4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、

(c) アルキル化ジフェニルアミン、

(d) 分散剤及び清浄剤からなる群から選択される少なくとも1つの成分、

(e) ジアルキルジチオリン酸亜鉛、

(f) 油溶性有機モリブデン化合物、及び

(g) ヒンダードフェノール酸化防止剤、但し該ヒンダードフェノール酸化防止剤が4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)ではない、
 を含んでなる、但し組成物が

該ジアルキルジチオリン酸亜鉛に由来するリンを約600ppmまたはそれ以下で、且つ

該油溶性有機モリブデン化合物に由来するモリブデンを約50-400ppmで、
 含んでなる、

組成物。

【請求項2】

(a) グループII、グループIII、グループIV及び合成エステルベース原料からなる群から選択される潤滑粘度のオイル主成分量、

- (b) 4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、
(c) アルキル化ジフェニルアミン 0.2 - 1.0 重量%、
(d) 分散剤及び清浄剤からなる群から選択される少なくとも1つの化合物 1.0 - 12.0 重量%、
(e) ジアルキルジチオリン酸亜鉛に由来するリンを 200 - 600 ppm、及び
(f) 油溶性有機モリブデン化合物に由来するモリブデンを 50 - 400 ppm、
を含んでなる、但し(b)と(c)の重量比が0.5に等しいか、それより大きい、エンジン油。

【請求項3】

(a) グループII、グループIII、グループIV及び合成エステルベース原料からなる群から選択される潤滑粘度のオイル主成分量、

(b) 4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール) 0.1 - 1.5 重量%、

(c) アルキル化ジフェニルアミン、

(d) 分散剤及び清浄剤からなる群から選択される少なくとも1つの化合物 1.0 - 12.0 重量%、

(e) ジアルキルジチオリン酸亜鉛に由来するリン 200 - 600 ppm、及び

(f) 油溶性有機モリブデン化合物に由来するモリブデン 50 - 400 ppm、
を含んでなる、但し(b)と(c)の重量比が0.5に等しいか、それより大きい、エンジン油。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の相互参照】

【0001】

本明細書は、その開示全体が参考文献として本明細書に引用される2005年3月29日付け米国暫定特許願第60/665961号に優先権を主張するものである。

【技術分野】

【0002】

本発明は、一般に依然優秀な粘度制御性を保持しつつ優れたデポジット(deposit)制御を提供する内燃機関用の低リン潤滑剤に関する。

【背景技術】

【0003】

未来のエンジン油潤滑剤は、排気系を保護するために低リン量であることが要求されるであろうが、潤滑剤に対する広い酸化保護並びにエンジンにおける低減された磨耗性とデポジットを提供することも必要となろう。これは、最も効果的な耐摩耗性及び酸化防止性添加剤がリンを含むジアルキルジチオリン酸亜鉛(ZDDP)であるから、現存する潤滑剤にとって困難な課題である。過去においては、ZDDPが安価な物質で、優れた耐摩耗性及び酸化防止性を提供するから、高量で使用されてきた。しかしながら、未来においては、ZDDPは低量でしか許容されなくなるであろう。2004年において、いくつかの商業的ガソリンエンジン油の仕様書はZDDPからのリンを最大800 ppmとして提示した。未来のエンジン油仕様書においては、リン量が500 ppm以下に、可能ならばそれより低下するかもしれない。ZDDPの量を減じる場合には、その失われた酸化防止性能を無灰分酸化防止剤で代替できることが良く知られている。しかしながら、高量の無灰分酸化防止剤が必ずしも改善された酸化制御性をもたらさないことも公知である。事実現代のエンジン油は、一般により少ないZDDPによって失われる酸化安定性を補填するために2種またはそれ以上の無灰分酸化防止剤成分の使用を必要としている。その上、デポジット制御に対する仕様は、要求がより高まりつつある。多くの場合現代の及び未来の潤滑剤は、これらの種々の無灰分酸化防止剤を非常に高量で必要とするであろう。しかし通常の2.0重量%以上という無灰分酸化防止剤のレベルは、潤滑剤及びエンジンの適切な保護にとって適当でない可能性がある。これらの高量の通常の無灰分酸化防止剤は、高価であり、潤滑剤の欠陥、例えば腐食、錆、及びシールの不適合性をもたらす可能性がある

10

20

30

40

50

。今や、潤滑剤の酸化を制御し且つエンジンデポジットを最小にする点で、有効な低価格で低量の無灰分酸化防止剤系が必要とされている。

【 0 0 0 4 】

4 , 4 ' - メチレンビス (2 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール) 及びアルキル化ジフェニルアミンの特別な組合せ及び割合が予期を超えて低リンエンジン油において優れた程度の酸化及びデポジット制御を提供することが本発明において発見された。これはかなり低添加量の無灰分酸化防止剤の使用を許容する。本発明の酸化防止剤系は、潤滑剤の加熱及び酸化時に生じる揮発性有機分子の生成をかなり減じる点でも有効である。この効果は、揮発性有機分子の低減が排気物の低減に寄与しうから、環境にとってもかなりの利点をもたらす。

10

【 発明の開示 】

【 0 0 0 5 】

(発明の概略)

本発明の 1 つの観点は、優秀な粘度制御を依然保持しつつ優れたデポジット制御を提供する内燃機関用の新規な潤滑油組成物に関する。本発明の他の観点は、内燃機関におけるデポジット量を減じるための新規な潤滑油組成物の使用方法に関する。本発明の更なる観点は、内燃機関系における触媒の被毒を減じるための新規な潤滑油組成物の使用方法に関する。

【 0 0 0 6 】

本発明の 1 つの組成物である低リンエンジン油は、4 , 4 ' - メチレンビス (2 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール) 及びアルキル化ジフェニルアミンを含んでなる。但し、4 , 4 ' - メチレンビス (2 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール) とアルキル化ジフェニルアミンの重量比は約 0 . 5 に等しいか、それより大きく、また該エンジン油は A S T M D 7 0 9 7 測定法による全デポジットが 3 5 m g に等しいか、またはそれ未満である。

20

【 0 0 0 7 】

本発明の他の組成物は、

(A) グループ I I 、グループ I I I 、グループ I V 及び合成エステルベース原料からなる群から選択される潤滑粘度のオイル主成分量、

(B) 4 , 4 ' - メチレンビス (2 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール) 、

30

(C) アルキル化ジフェニルアミン、

(D) 分散剤及び清浄剤からなる群から選択される少なくとも 1 つの成分、

(E) ジアルキルジチオリン酸亜鉛、

随時 (F) 油溶性有機モリブデン化合物、及び

随時 (G) ヒンダードフェノール酸化防止剤、但し該ヒンダードフェノール酸化防止剤が 4 , 4 ' - メチレンビス (2 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール) ではない、を含んでなる、但し

潤滑油組成物が該ジアルキルジチオリン酸亜鉛に由来するリンを約 6 0 0 p p m またはそれ未満で含有し、且つ

(B) と (C) の重量比が約 0 . 5 に等しいか、それより大きい、ものである。

40

【 0 0 0 8 】

本発明の他の組成物は、

(A) グループ I I 、グループ I I I 、グループ I V 及び合成エステルベース原料からなる群から選択される潤滑粘度のオイル主成分量、

(B) 4 , 4 ' - メチレンビス (2 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール) 、

(C) アルキル化ジフェニルアミン、

(E) ジアルキルジチオリン酸亜鉛、及び

(F) 油溶性有機モリブデン化合物、及び

随時 (G) ヒンダードフェノール酸化防止剤、但し該ヒンダードフェノール酸化防止剤

50

が 4, 4' - メチレンビス (2, 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール) ではない、
を含んでなる、但し

(B) と (C) の重量比が約 0 . 5 に等しいか、それより大きく、且つ

組成物が A S T M D 7 0 9 7 測定法による全デポジットが 3 5 m g に等しいか、またはそれ未満である、
ものである。

【 0 0 0 9 】

本発明の他の組成物は、

(A) グループ I I、グループ I I I、グループ I V 及び合成エステルベース原料からなる群から選択される潤滑粘度のオイル主成分量、

10

(B) 4, 4' - メチレンビス (2, 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール)、

(C) アルキル化ジフェニルアミン、

(D) 分散剤及び清浄剤からなる群から選択される少なくとも 1 つの成分、

(E) ジアルキルジチオリン酸亜鉛、

(F) 油溶性有機モリブデン化合物、及び

(G) ヒンダードフェノール酸化防止剤、但し該ヒンダードフェノール酸化防止剤が 4, 4' - メチレンビス (2, 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール) ではない、
を含んでなる、但し組成物が

ジアルキルジチオリン酸亜鉛に由来するリンを約 6 0 0 p p m またはそれ未満で、及び油溶性有機モリブデン化合物に由来するモリブデンを約 5 0 - 4 0 0 p p m で含んでなる、
ものである。

20

【 0 0 1 0 】

本発明の更に他の組成物は、

(A) グループ I I、グループ I I I、グループ I V 及び合成エステルベース原料からなる群から選択される潤滑粘度のオイル主成分量、

(B) 4, 4' - メチレンビス (2, 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール)、

(C) アルキル化ジフェニルアミン 0 . 2 - 1 . 0 重量 %、

(E) ジアルキルジチオリン酸亜鉛に由来するリン 2 0 0 - 6 0 0 p p m、及び

(F) 油溶性有機モリブデン化合物に由来するモリブデン 5 0 - 4 0 0 p p m、

30

を含んでなる、但し (B) と (C) の重量比が 0 . 5 に等しいか、それより大きい、
エンジン油潤滑組成物である。

【 0 0 1 1 】

本発明の更に他の組成物は、

(A) グループ I I、グループ I I I、グループ I V 及び合成エステルベース原料からなる群から選択される潤滑粘度のオイル主成分量、

(B) 4, 4' - メチレンビス (2, 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール) 0 . 1 - 1 . 5 重量 %、

(C) アルキル化ジフェニルアミン、

(D) 分散剤及び清浄剤からなる群から選択される少なくとも 1 つの化合物 1 . 0 - 1 2 . 0 重量 %、

40

(E) ジアルキルジチオリン酸亜鉛に由来するリン 2 0 0 - 6 0 0 p p m、及び

(F) 油溶性有機モリブデン化合物に由来するモリブデン 5 0 - 4 0 0 p p m、

を含んでなる、但し (B) と (C) の重量比が 0 . 5 に等しいか、それより大きい、
エンジン油潤滑組成物である。

【 0 0 1 2 】

本発明の他の組成物は、

(A) グループ I I、グループ I I I、グループ I V 及び合成エステルベース原料からなる群から選択される潤滑粘度のオイル主成分量、

(B) 4, 4' - メチレンビス (2, 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール)、

50

(C) アルキル化ジフェニルアミン 0.2 - 1.0 重量%、
 (D) ジアルキルジチオリン酸亜鉛に由来するリン 300 - 600 ppm、
 を含んでなる、但し (B) と (C) の重量比が 0.5 に等しいか、それより大きい、
 エンジン油潤滑組成物である。

【0013】

本発明の更に他の組成物は、

(A) グループ I I、グループ I I I、グループ I V 及び合成エステルベース原料からなる群から選択される潤滑粘度のオイル主成分量、

(B) 4, 4' - メチレンビス(2, 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール) 0.1 - 1.5 重量%、

(C) アルキル化ジフェニルアミン、

(D) 分散剤及び清浄剤からなる群から選択される少なくとも 1 つの化合物 1.0 - 12.0 重量%、及び

(E) ジアルキルジチオリン酸亜鉛に由来するリン 300 - 600 ppm、及び
 を含んでなる、但し (B) と (C) の重量比が 0.5 に等しいか、それより大きい、
 エンジン油潤滑組成物である。

【0014】

ここに主成分量とは、組成物の全重量に基づいて 50 重量%より大きい量を意味する。

【0015】

(発明の詳細な説明)

I. 定義

A S T M D 7 0 9 7 は、本明細書に全体が引用される 2004 年 12 月に認められた
 ”適度に高温のピストンデポジットを熱酸化エンジン油模倣試験で決定するための標準試験法”である。A S T M D 7 0 9 7 は、エンジン油の酸化及び炭素質デポジット生成特性を評価するための新しい標準潤滑剤工業試験法である。この試験は、現代のエンジンのピストンリングベルト付近における高温デポジット生成を模倣するように設計されている。種々の議定書 (p r o t o c o l s) に対する試験法及び特別な条件の詳細は、全体が参考文献として本明細書に引用される以下の文献に更に報告されている：

セルビー (S e l b y) 及びフローコウスキー (F l o r k o w s k i) 著、“エンジン油ピストンデポジット傾向のベンチ試験としての T E O S T 議定書 M H T ”、第 12 回
 国際コロキウムトライボロジー予稿集補遺 55 - 62 ページ、独国オストフィルデルン
 (O s t f i l d e r n)、T A E、2000 年 1 月 11 - 13 日。

セルビー、リチャードソン (R i c h a r d s o n) 及びフローコウスキー著、“エンジン油デポジットと T E O S T - 議定書 33 とそれ以降”、S A E 技術論文シリーズ、962039、テキサス、サンアントニオ、1996 年 10 月 14 - 17 日、国際秋季燃料及び潤滑剤会議及び展示会より。

セルビー著、“潤滑剤試験の最近の進歩”、第 6 回国際 L F E 会議、ベルギー国ブリュッセル、1999 年 6 月 2 - 4 日。

【0016】

この試験はエンジン油の酸化時の揮発性有機分子の生成を研究するためにも有用な手法である。潤滑剤の酸化時の揮発性有機分子の生成は、それらが排気物の増加になり且つ潤滑剤の更なる重合も促進しうるから、致命的であることが一般に知られている。この潤滑剤の重合は、望ましくない粘度の上昇をもたらす。本発明の添加剤の組み合わせは、デポジットの生成及び揮発性有機分子の生成の両方を制御することに関して有効である。典型的には、極性の揮発性有機分子は、潤滑剤中の有機過酸化物の分解によって生成する。この分解は、他のオイル分子と反応してアルコールを生成しうる且つ分解してアルデヒド及びケトンを生成しうる有機アルコキシラジカルを与える。このアルデヒド及びケトンへの劣化は、分子量を減じ、かくして汚染物ともなり且つ潤滑剤を増粘するオリゴマー及びポリマーへの活性な前駆物質でもある揮発性画分をより多く生成する。それ故にこれらの極性の揮発性有機分子の生成を防ぎまたは排除することは非常に望ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 7 】

本発明で使用するごとき“低リンエンジン油”は、ジアルキルジチオリン酸亜鉛に由来するリンを約 6 0 0 p p m 未満で含むエンジン油に関するものである。

【 0 0 1 8 】

本明細書で使用するごとき“ヒドロカルビル”とは、線状、環式、またはこれらの組み合わせであってよいアルキル、アルケニル、またはアルキニル基を意味する。但しこれらの基は随時置換されていてもよい。そのような置換基は、限定するわけではないがコハク酸基を含む反応性基を含んでいてよい。

【 0 0 1 9 】

本明細書で使用するごとき“約”とは、特に明示した終点を含む且つそれを 2 0 % まで越える事を意味する。従って範囲は広くなり、例えば“約 1”とは、範囲 0 . 8 - 1 . 2 を包含するものである。

【 0 0 2 0 】

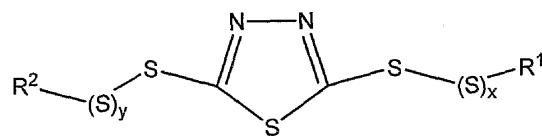
有機摩擦緩和剤は、金属エンジン表面に親和性を有する極性末端基を持つ長い非極性炭化水素鎖を含む分子である。本明細書に使用するごとき“有機摩擦緩和剤”は長鎖有機脂肪酸またはカルボン酸、エステル、エーテル、アミン、イミド、アミド、硫化脂肪酸、有機金属化合物、高分子量有機リン及びリン酸エステルを含むが、これらに限定されるものではない。他の通常の有機摩擦緩和剤の例は、全体が本明細書に参考文献として引用される R . フーゲンゾーム (H o o g e n d o o m) 及び D . ケンビーク (K e n b e e k) 著、“保全に対する摩擦緩和剤”、リューブズ - n - グリーシーズ (L u b e s - n - G r e a s e s)、第 9 巻、1 4 - 2 0 ページ (2 0 0 3) に記述されている。有機摩擦緩和剤は、典型的には完全に処方されたエンジン油中に 0 - 0 . 1 重量で使用される。

【 0 0 2 1 】

本明細書で使用するごとき“さび止め剤”とは、炭素数 5 - 5 0 のチアジアゾールポリスルフィド、その誘導体及びそのポリマーを含むがこれに限定されるものではない。典型的なさび止め剤は、ハンプリン (H a m b l i n) ら著、“無灰分酸化防止剤、銅不活性化剤及びさび止め剤：これらの潤滑油における使用法”、潤滑科学、2 (4)、2 8 7 - 3 1 8 ページ (1 9 9 0) に開示されている。適当なさび止め剤は、1, 3, 4 - チアジアゾール、例えば一般式

【 0 0 2 2 】

【 化 1 】



【 0 0 2 3 】

[式中、R¹ 及び R² は同一のまたは異なる炭化水素基であり且つアルキル、アラルキル、アリール、及びアルカリール基を含む脂肪族または芳香族であってよく、x 及び y は 0 - 約 8 であり、x 及び y の合計は少なくとも 1 で、いくつかの具体例では 2 - 1 6 である]

を有する 2, 5 - ジメルカプト - 1, 3, 4 - チアジアゾールのポリスルフィド誘導体 (1, 3, 4 - チアジアゾールポリスルフィド) を含む。そのような化合物の製造法は、全体が本明細書に引用される米国特許第 2, 7 1 9, 1 2 5 号、第 2, 7 1 9, 1 2 6 号及び第 3, 0 8 7, 9 3 2 号に開示されている。他の同様な物質は、米国特許第 3, 8 2 1, 2 3 6 号、第 3, 9 0 4, 5 3 7 号、第 4, 0 9 7, 3 8 7 号、第 4, 1 0 7, 0 5 9 号、第 4, 1 3 6, 0 4 3 号、第 4, 1 8 8, 2 9 9 号、及び第 4, 1 9 3, 8 8 2 号に記述されている。他のさび止め剤は、チアジアゾールのチオ及びポリチオスルフェンアミド、例えば英国特許第 1, 5 6 0, 8 3 0 号に記述されているような一般式

【 0 0 2 4 】

10

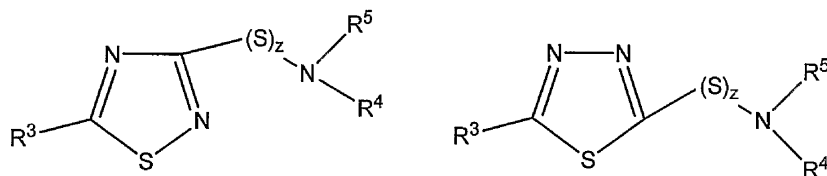
20

30

40

50

【化 2】



【 0 0 2 5 】

[式中、 z は 2 - 5 であり、 R^3 は水素、ヒドロカルビル基、他のスルフェンアミドまたはチオスルフェンアミド基であり、 R^4 及び R^5 は両方が水素でないという条件下に水素または水素と炭素を含む基であり或いは R^4 及び R^5 はそれらが結合する窒素とヘテロ環式環を形成する]

のものである。ここに上述したすべての参考文献は、全体が参考文献として本明細書に引用される。ベンゾトリアゾール誘導体もこの種の添加剤に入る。さび止め剤の他の例は、ドデセニルコハク酸、エステル、アミド、及び混合エステル/アミド、脂肪族アミン、線状アルキルアミン、いくつかの分岐鎖カルボン酸、硫黄及びリン化合物、及びいくつかの清浄剤を含む。さび止め剤は典型的には完全に処方されたエンジン油において 0 - 0.5 重量%で使用される。

【 0 0 2 6 】

本明細書で使用されるような“粘度調整剤”とは、潤滑油に高温及び低温作動性を付与する働きをする改変剤である。そのような調整剤は、ポリイソブチレン、エチレンとプロピレン及び高級 - オレフィンのコポリマー、ポリメタクリレート、ポリアルキルメタクリレート、メタクリレートコポリマー、不飽和ジカルボン酸とビニル化合物のコポリマー、スチレンとアクリルエステルのインターポリマー、及びスチレン/イソブレン、スチレン/ブタジエン、及びイソブレン/ブタジエンの部分水素化コポリマー、並びにブタジエン及びイソブレン及びイソブレン/ジビニルベンゼンの部分水素化ホモポリマーを含むが、これに限定されるものではない。典型的な粘度調整剤は、20,000 - 1,000,000 の範囲の分子量を有するポリマーである。典型的な粘度調整剤は、本明細書に参考文献として引用される M. K. ミシュラ (Mishra) 及び R. G. サクストン (Saxton) 著、“エンジン油用ポリマー添加剤”、ケムテック、1995年4月号、35 - 41 ページに記述されている。

【 0 0 2 7 】

流動点降下剤は、低温におけるワックス結晶の成長を防止し且つ変換する、油に添加される分子である。本明細書に使用されるような“流動点降下剤”とは、流体が流動しまたは注げる最小温度を低下させる働きをする降下剤を含む。そのような硬化剤は、 C_{18} - C_{18} ジアルキルマレート/酢酸ビニルコポリマー、ポリアルキルメタクリレートなどを含むがこれに限定されるものではない。典型的な流動点降下剤は、ミシュラ及びサクストン著、“エンジン油用ポリマー添加剤”、ケムテック、1995年4月号、35 - 41 ページに記述されている。

【 0 0 2 8 】

本明細書で使用されるような“無リン磨耗防止添加剤”とは、完全に処方されたエンジン油に添加したとき、エンジン、エンジン試験、またはベンチ磨耗試験において磨耗を減じる無リンの化合物である。無リン磨耗防止添加剤の例は、硫化オレフィン、硫化脂肪酸及び油、硫化脂肪酸エステル、硫化混合脂肪酸/脂肪酸エステル、硫化混合脂肪酸/オレフィン、硫化混合脂肪酸エステル/脂肪酸、有機スルフィド、ジスルフィド、トリスルフィド及びポリスルフィド、チオカーバメート、チウラムスルフィド、ジスルフィド、トリスルフィド、及びポリスルフィド、ジチオカルバミン酸モリブデン、ジチオカルバミン酸亜鉛、モリブデンアミン錯体、モリブデンアルコール錯体、混合モリブデンアミン/モリブデンアルコール錯体、及びカルボン酸モリブデンを含む。

【 0 0 2 9 】

本明細書に使用されるような“完全に処方されたエンジン油”とは、同業者には公知の更なる典型的な添加剤を含有してよく、且つそのままエンジン油として使用されるものである。

【 0 0 3 0 】

II . 本発明の組成物

成分 (A)

成分 (A) はグループ II、グループ III、グループ IV 及び合成エステルベース原料からなる群から選択される潤滑粘度のオイルのいずれの組み合わせであってもよい。成分 (A) は更にグループ I ベース原料を約 15 重量%まで含んでいてよい。種々のベース原料群は、アメリカ石油協会 (API) 出版のエンジン油認可及び検定システム、工業サービス部門、第 14 編 (1996 年 12 月)、補遺 I (1998 年 12 月) に化学的に及び物理的に識別されている。本発明の 1 つの具体例においてベース原料は 100 において $3 - 12 \text{ mm}^2 / \text{s}$ (c S t) の粘度を有し、他の具体例においてベース原料は 100 において $4 - 10 \text{ mm}^2 / \text{s}$ (c S t) の粘度を有し、そして更に他の具体例においてベース原料は 100 において $4.5 - 8 \text{ mm}^2 / \text{s}$ (c S t) の粘度を有する。

【 0 0 3 1 】

グループ II 鉱油ベース原料は、90 重量%に等しいまたはそれより多い飽和物及び 0.03 重量%に等しいまたはそれより少ない硫黄を含み、そして下表 1 で特定する試験法で 80 に等しいまたはそれ以上で、120 未満の粘度指数を有する。ある具体例において、グループ II のベース原料は、95 重量%に等しいまたはそれより多い飽和物及び 0.01 重量%に等しいまたはそれより少ない硫黄を含み、そして下表 1 で特定する試験法で 100 に等しいまたはそれ以上で、120 未満の粘度指数を有する。

【 0 0 3 2 】

グループ III 鉱油ベース原料は、90 重量%に等しいまたはそれより多い飽和物及び 0.03 重量%に等しいまたはそれより少ない硫黄を含み、そして下表 1 で特定する試験法で 120 に等しいまたはそれ以上の粘度指数を有する。ある具体例において、グループ III のベース原料は、98 重量%に等しいまたはそれより多い飽和物及び 0.01 重量%に等しいまたはそれより少ない硫黄を含み、そして下表 1 で特定する試験法で 130 に等しいまたはそれ以上の粘度指数を有する。

【 0 0 3 3 】

グループ IV のベース原料はポリ - - オレフィンである。

【 0 0 3 4 】

使用できる適当なエステルベース原料は、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など) の、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、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など) とのエステルを含む。これらのエステルの特別な例は、アジピン酸ジブチル、セバシン酸ビス (2 - エチルヘキシル)、フマル酸ジ - n - ヘキシル、セバシン酸ジオクチル、アゼライン酸ジイソオクチル、アゼライン酸ジイソデシル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジデシル、セバシン酸ジエイコシル、リノール酸ダイマーの 2 - エチルヘキシルジエステル、セバシン酸 1 モルをテトラエチレングリコール 2 モル及び 2 - エチルヘキサン酸 2 モルと反応させて得られる複合エステルなどを含む。

【 0 0 3 5 】

ベース原料油として有用なエステルは、 $C_5 - C_{12}$ モノカルボン酸及びポリオール及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、トリペンタエリスリトールなどから作られたものも含む。

【 0 0 3 6 】

【 表 1 】

表1. ベース原料を試験する解析法

性質	試験法
飽和物	ASTM D2007
粘度指数	ASTM D2270
硫黄	ASTM D2622, D4292, D4927 またはD3120

【 0 0 3 7 】

10

成分 A は組成物の全重量に基づいて組成物の約 7 5 - 9 7 重量 % をなす。最も好ましくは成分 A は約 8 0 - 9 5 重量 % をなすであろう。

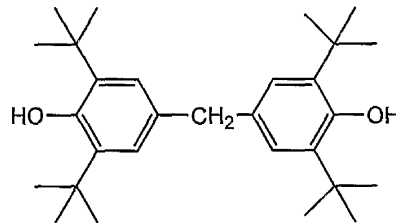
【 0 0 3 8 】

成分 (B)

4 , 4 ' - メチレンビス (2 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール) 、すなわちヒンダードフェノール酸化防止剤の化学構造は、以下の通りである :

【 0 0 3 9 】

【 化 3 】



20

【 0 0 4 0 】

本発明のある具体例において、4 , 4 ' - メチレンビス (2 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール) は完全に処方されたエンジン油において約 0 . 1 - 約 1 . 5 重量 % で使用される。

30

【 0 0 4 1 】

成分 (C)

アルキル化ジフェニルアミン (化合物 C) は一般式



[式中、 R_a 及び R_b はそれぞれ独立に置換または未置換フェニル基を表す]

を有する。フェニル環の置換基は炭素数 1 - 2 0 のアルキル基、アルキルアリール基、ヒドロキシ、カルボキシ、及びニトロ基を含むが、これに限定されるわけではない。本発明のある具体例においては、フェニル基の 1 つまたは両方がアルキルで置換されている。本発明の更なる具体例においては、両方のフェニル基がアルキル置換されている。

40

【 0 0 4 2 】

本発明で使用するアルキル化ジフェニルアミンの例は、3 - ヒドロキシジフェニルアミン、N - フェニル - 1 , 2 - フェニレンジアミン、N - フェニル - 1 , 4 - フェニレンジアミン、ブチルジフェニルアミン、ジブチルジフェニルアミン、オクチルジフェニルアミン、ジオクチルジフェニルアミン、ノニルジフェニルアミン、ジノニルジフェニルアミン、ヘプチルジフェニルアミン、ジヘプチルジフェニルアミン、メチルスチリルジフェニルアミン、混合ブチル / オクチルアルキル化ジフェニルアミン、混合ブチル / スチリルアルキル化ジフェニルアミン、混合エチル / ノニルアルキル化ジフェニルアミン、混合オクチル / スチリルアルキル化ジフェニルアミン、混合エチル / スチリルアルキル化ジフェニ

50

ルアミン、及びこれらの組み合わせ物であってよく、これは石油化学で通常使用される種々の程度の純度であってよい。

【 0 0 4 3 】

本発明の 1 つの具体例において、アルキル化ジフェニルアミンの窒素含量は、アルキル化ジフェニルアミンの約 2 - 約 12 重量%の範囲である。完全に処方されたオイルにおけるアルキル化ジフェニルアミンの濃度は、使用者の要求や用途、並びに本発明の特別な組成物に対して必要とされる酸化防止剤保護の期待する程度に依存して変えることができる。本発明のある具体例において、アルキル化ジフェニルアミンは組成物重量の約 0.05 - 約 1.0 重量%の量で本発明の組成物中に存在する。他の具体例ではアルキル化ジフェニルアミンは約 0.1 - 約 0.75 重量%の量で、更に他の具体例では約 0.2 - 約 1.0 重量%の量で存在する。

10

【 0 0 4 4 】

成分 (D)

本組成物は、エンジン油で使用される且つ技術的に公知である分散剤及び/または清浄剤 (成分 D) を更に含んでなる。本発明のある具体例において、清浄剤または分散剤のいずれかは完全に処方されたエンジン油処方物中に存在する。他の具体例において、清浄剤及び分散剤の両方は完全に処方されたエンジン油処方物中に存在する。分散剤または清浄剤のいずれかはホウ素化またはホウ酸化されていてよい。

【 0 0 4 5 】

分散剤は潤滑剤の分野でよく知られており、基本的には (潤滑組成物に混合する前に) それらが灰分を生成する金属を含まない且つそれらが潤滑剤に添加されたとき普通灰分を生成する金属に寄与しないという理由で、時に無灰分分散剤として言及されるものを含む。

20

【 0 0 4 6 】

分散剤は、典型的には窒素または酸素極性基が高分子量炭化水素鎖に結合している無金属添加剤である。この炭化水素鎖は炭化水素ベース原料への溶解性を提供する。分散剤は分解生成物を油中に懸濁させる機能を果たす。適当な分散剤の例は、ポリメタクリレート、スチレン - マレイン酸エステルコポリマー、置換サクシンイミド (例えば P I B S A (ポリイソブチレン無水コハク酸))、ポリアミンサクシンイミド、ポリヒドロキシコハク酸エステル、置換マンニッヒ塩基、及び置換トリアゾールを含むが、これに限定されるものではない。

30

【 0 0 4 7 】

分散剤はホウ素化されていてよい。ホウ素化分散剤は、よく知られた物質であり、ホウ酸のようなホウ素化剤で処理することによって製造できる。この典型的な条件は、分散剤をホウ酸と約 100 - 150 に加熱することを含む。分散剤は、無水マレイン酸との反応で処理されていてもよい。例えばサクシンイミド分散剤は、ある量の、 - 不飽和酸または同等物、例えば無水マレイン酸をある量の、置換基等量重量あたり少なくとも 1.3 コハク酸基で特定されるヒドロカルビル置換アシル化剤を伴うアミンの反応により製造することができる。但しこの場合、酸の反応は、全体が本明細書に参考文献として引用される 1999 年 10 月 13 日付の W O 第 00 / 26327 号に記述されているように、アミンとヒドロカルビル置換アシル化剤の反応と同時にであっても、これに続いて起こってもよい。

40

【 0 0 4 8 】

本発明のある具体例において、本発明の組成物中の分散剤の量は、全組成物重量に基づいて約 0.5 - 約 10 重量%の範囲である。本発明の他の具体例において本発明の組成物中の分散剤の量は約 1.0 - 約 12.0 重量%、更に他の具体例において分散剤の量は約 1.0 - 約 8.0 重量%の範囲である。本発明の他の具体例において本発明の組成物中の分散剤の量は約 3.0 - 約 7.0 重量%の範囲である。その濃厚物中の濃度は、対応して例えば約 5 - 約 90 重量%になるであろう。

【 0 0 4 9 】

50

清浄剤は一般にしばしば塩基過剰の有機酸の塩である。有機酸の金属塩基過剰の塩は、同業者には広く知られており、一般に存在する金属量が化学量論量を超える金属塩を含む。清浄剤は典型的には金属イオンと極性基、例えばスルホネートまたはカルボキシレート

を脂肪族、脂環族またはアルキル芳香族鎖と共に含む金属化添加剤である。この清浄剤はエンジンの種々の表面からデポジットを浮遊させる機能を果たす。適当な清浄剤は、中性の及び塩基過剰のアルカリ及びアルカリ土類金属スルホン酸塩、中性の及び塩基過剰のアルカリ及びアルカリ土類金属フェネート、硫化フェネート、及び塩基過剰のアルカリ土類金属サリチル酸塩を含む。清浄剤の製造技術を記述する特許は、一般にすべてが本明細書に参考文献として引用される米国特許第2,501,731号、第2,616,905号、第2,616,911号、第2,616,925号、第2,777,874号、第3,256,186号、第3,384,585号、第3,365,396号、第3,320,162号、第3,318,809号、第3,488,284号、及び第3,629,109号を含む。

10

【0050】

清浄剤は一般にホウ酸塩化剤、例えばホウ酸での処理でホウ酸塩化できる。典型的な条件は、清浄剤をホウ酸と約100 - 150 に加熱することを含む。このときホウ酸の当量数は大まかには塩の金属の当量数に等しい。米国特許第3,929,650号は、親油性液体反応媒体中においてホウ酸をアルカリ金属炭酸塩過剰塩基の金属スルホン酸塩（中性のアルカリまたはアルカリ土類金属スルホン酸塩をアルカリ金属炭酸塩で塩基過剰にして製造）と接触させることによって製造されるホウ酸化錯体を開示しており、本明細書に参考文献として引用される。

20

【0051】

本発明のある具体例において、本発明の組成物中の清浄剤の量は、全組成物重量に基づいて約0.5 - 約5重量%の範囲である。本発明の他の具体例において本発明の組成物中の清浄剤の量は約1.0 - 約6.0重量%、更に他の具体例においてその量は約1.0 - 約4.0重量%の範囲である。本発明の他の具体例において本発明の組成物中の清浄剤の量は約1.0 - 約3.0重量%の範囲である。その濃厚物中の濃度は、対応して例えば約5 - 約70重量%になるであろう。

【0052】

成分(E)

30

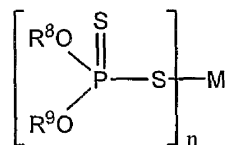
オイル組成物中のジアルキルジチオリン酸亜鉛(ZDDP)はアルコールまたはフェノールと五硫化リン(P₂S₅)とを反応させてジアルキルジチオリン酸誘導体(DDPA)を製造し、ついで塩基性金属化合物で中和することによって製造できる。

【0053】

式

【0054】

【化4】



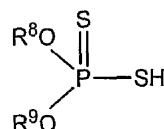
40

【0055】

[式中、R⁸及びR⁹は独立に炭素数3 - 30のヒドロカルビル基である]の亜鉛塩(M = Zn)はP₂S₅とアルコールまたはフェノールと反応させて式

【0056】

【化 5】



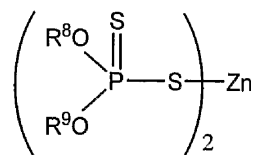
【 0 0 5 7 】

の O , O - ジヒドロカルビルホスホロチオン酸を製造することによって容易に得られる。この反応はアルコールまたはフェノール 4 モルを、五硫化リン 1 モルと 20 - 200 で混合することを含む。この反応では硫化水素が遊離する。ついでこの酸を塩基性亜鉛化合物と反応させて、塩とする。本発明のある具体例において、塩基性亜鉛化合物は酸化亜鉛 (ZnO) であり、得られる亜鉛化合物は式

10

【 0 0 5 8 】

【化 6】



20

【 0 0 5 9 】

[式中、R⁸ 及び R⁹ は独立にヒドロカルビル基であり、これは本発明の 1 つの具体例においてアセチレン性不飽和を含まない]
で表される。他の具体例において R⁸ 及び R⁹ はエチレン性不飽和を含まず、更に他の具体例において R⁸ 及び R⁹ はアセチレン性及びエチレン性不飽和の両方を含まない。1 つの具体例において、R⁸ 及び R⁹ はアルキル、シクロアルキル、アラルキルまたはアルカリール基であって、3 - 20 の炭素原子を有し、他の具体例においては 3 - 16 の炭素原子を有し、そして更に他の具体例においては 13 までの、例えば 3 - 13 の炭素原子を有する。R⁸ 及び R⁹ 基を与えるアルコールは 1 種またはそれ以上の第 1 級アルコール、1 種またはそれ以上の第 2 級アルコール、または第 2 級アルコールと第 1 級アルコールの混合物であってよい。2 種の第 2 級アルコール、例えばイソプロパノール及び 4 - メチル - 2 - ペタノールの混合物も使用できる。

30

【 0 0 6 0 】

上述した物質はしばしばジアルキルジチオリン酸亜鉛または単にジチオリン酸亜鉛として言及される。これらはよく知られており、潤滑剤処方物の業者から容易に入手できる。

【 0 0 6 1 】

本発明の 1 つの具体例において、ZDDP のレベルは約 600 ppm 未満のリンを本発明の組成物に与える。他の具体例では約 300 - 約 600 ppm のリンが与えられる。この ppm は、組成物の全重量に基づくものである。他の具体例において、ZDDP のレベルは約 550 ppm 未満のリンを本発明の組成物に与える。例えば 8 . 5 重量 % のリンを含む ZDDP は本発明の組成物中に 0 . 65 重量 % 未満の量で使用されるであろう。更に他の具体例において、ZDDP 量は約 500 ppm 以下のリンしか本発明の組成物に与えない量である。

40

【 0 0 6 2 】

成分 (F)

油溶性有機モリブデン化合物 (化合物 F) は本発明の潤滑組成物において随意の成分として使用しうる。本発明の組成物に添加されるモリブデンの量は、使用者の要求及び用途並びに本発明の特別な組成物に必要とされる酸化防止保護の所望の程度に依存して変化するであろう。油溶性有機モリブデンは、いずれかの濃度で使用できるが、ある具体例では

50

そのレベルは約 6 0 0 p p m 未満である。他の具体例においてそのレベルは約 5 0 0 p p m 未満である。更に他の具体例において、そのレベルは約 5 0 - 4 0 0 p p m である。他の具体例において、そのモリブデンのレベルは約 1 0 0 - 2 5 0 p p m である。更に他の具体例において、モリブデン金属のレベルは約 2 5 0 - 4 0 0 p p m である。ここに p p m は組成物の全重量に基づくものである。

【 0 0 6 3 】

一般にモリブデンは潤滑油組成物における効果的な酸化防止剤である。しかしながら、本発明の組成物におけるモリブデンの使用は、油性有機モリブデン化合物の価格と他の酸化防止剤、例えば Z D D P のそれとを考慮しての上である。

【 0 0 6 4 】

本発明で使用するいくつかの油性有機モリブデン化合物の例は、ジチオカルバミン酸モリブデン、ジチオカルバミン酸オキシモリブデンスルフィド、ジチオキサントゲン酸モリブデン、ジチオキサントゲン酸オキシモリブデンスルフィド、有機ホスホロジチオン酸モリブデン、有機ホスホロジチオン酸オキシモリブデンスルフィド、カルボン酸モリブデン、モリブデンアミン錯体、モリブデンアルコール錯体、モリブデンアミド錯体、混合モリブデンアミン/アルコール/アミド錯体、及びこれらの組み合わせ物を含む。本発明のある具体例において、モリブデン化合物は硫黄含有で、無リンの化合物である。

【 0 0 6 5 】

成分 (G)

成分 (G) は 4 , 4 ' - メチレンビス (2 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール) 以外のヒンダードフェノール系酸化防止剤であってよい。成分 (G) は、例えば 2 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール、2 , 6 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - メチルフェノール、3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロ桂皮酸イソオクチルエステル、3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロ桂皮酸 C₇ - C₈ 分岐鎖アルキルエステル、3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロ桂皮酸 n - オクタデシルエステル、3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロ桂皮酸 n - ブチルエステル、2 , 4 , 6 - トリ - t e r t - ブチルフェノール、2 , 4 - ジ - t e r t - ブチルフェノール、4 , 4 ' - チオビス (2 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール)、4 , 4 ' - ジチオビス (2 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール)、4 , 4 ' - ポリチオビス (2 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール)、2 , 2 ' - チオビス (4 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール)、2 , 2 ' - ジチオビス (4 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール)、2 , 2 ' - ポリチオビス (4 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール)、4 , 4 ' - エチリデンビス (2 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール)、4 , 4 ' - ブチリデンビス (2 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール)、2 , 2 ' - メチレンビス (4 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール)、2 , 2 ' - エチリデンビス (4 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール)、2 , 2 ' - ブチリデンビス (4 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール)、4 , 4 ' - チオビス (2 - メチル - 6 - t e r t - ブチルフェノール)、4 , 4 ' - チオビス (2 - メチル - 6 - t e r t - ブチルフェノール)、4 , 4 ' - ポリチオビス (2 - メチル - 6 - t e r t - ブチルフェノール)、2 , 2 ' - チオビス (4 - メチル - 6 - t e r t - ブチルフェノール)、2 , 2 ' - ジチオビス (4 - メチル - 6 - t e r t - ブチルフェノール)、2 , 2 ' - ポリチオビス (4 - メチル - 6 - t e r t - ブチルフェノール)、4 , 4 ' - エチリデンビス (2 - メチル - 6 - t e r t - ブチルフェノール)、4 , 4 ' - ブチリデンビス (2 - メチル - 6 - t e r t - ブチルフェノール)、2 , 2 ' - メチレンビス (4 - メチル - 6 - t e r t - ブチルフェノール)、2 , 2 ' - エチリデンビス (4 - メチル - 6 - t e r t - ブチルフェノール)、2 , 2 ' - ブチリデンビス (4 - メチル - 6 - t e r t - ブチルフェノール)、4 , 4 ' - メチレンビス (2 - メチル - 6 - t e r t - ブチルフェノール)、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、チオビス (オクチルフェノール)、チオビス (ノニルフェノール)、チオビス (ドデシルフェノール)、ジチオビス (オクチルフェノール)、ジチオビス (ノニルフェノール)、ジチオビス (ドデシルフェノール)、ポリチオビス (オ

10

20

30

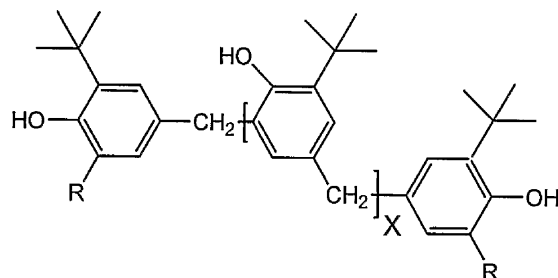
40

50

クチルフェノール)、ポリチオビス(ノニルフェノール)、ポリチオビス(ドデシルフェノール)、メチレンビス(オクチルフェノール)、メチレンビス(ノニルフェノール)、メチレンビス(ドデシルフェノール)、エチリデンビス(オクチルフェノール)、エチリデンビス(ノニルフェノール)、エチリデンビス(ドデシルフェノール)、ブチリデンビス(オクチルフェノール)、ブチリデンビス(ノニルフェノール)、ブチリデンビス(ドデシルフェノール)、
 , ' -チオビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール)、
 , ' -チオビス(2-メチル-6-tert-ブチル-p-クレゾール)、
 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-ブチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-オクチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-イソヘブチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-イソオクチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-(2-エチルヘキシル)フェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-イソノニルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-ノニルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-イソデシルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-イソデシルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-ドデシルフェノール、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロ桂皮酸イソヘブチルエステル、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロ桂皮酸イソノニルエステル、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロ桂皮酸イソデシルエステル、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロ桂皮酸イソドデシルエステル、或いは下式

【0066】

【化7】



【0067】

【式中、Xは1-5で変化でき、Rは水素またはtert-ブチルである】
 で定義されるような、または例えばRが水素または炭素数4-約9のアルキル基であってよい米国特許第3, 211, 652号、米国特許願第2002/0142923号、及び例えばRが水素または炭素数約9までの炭化水素基であってよい米国特許第2, 807, 653号のいずれか1つに定義されるような非揮発性多環(またはメチレン橋)tert-ブチルフェノールであってよい。ここに記載した参考文献は、全体が本明細書に引用される。

【0068】

本発明のある具体例において、ヒンダードフェノール系酸化防止剤は硫黄を含む。本発明の他の具体例において、ヒンダードフェノール系酸化防止剤は硫黄を含まない。

【0069】

本発明の1つの具体例において4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)以外のヒンダードフェノール系酸化防止剤の量は本発明の組成物中に約0.1-約0.75重量%で、他の具体例では約0.1-約0.5重量%の量で存在する。ここにすべての重量%は組成物の全重量に基づくものである。

【0070】

III. 本発明の他の具体例

本発明は、改良されたデポジット制御を内燃機関に付与しうる潤滑油組成物を提供する。

【 0 0 7 1 】

本発明のある具体例において、低リンエンジン油組成物は、4, 4' - メチレンビス(2, 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール) 及びアルキル化ジフェニルアミンを、4, 4' - メチレンビス(2, 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール) とアルキル化ジフェニルアミンの重量比が約 0.5 に等しいか、それ以上であり且つエンジン油が A S T M D 7 0 9 7 測定による全デポジットが 3 5 m g に等しいか、またはそれ以下であるように含んでなる。1つの具体例において、本組成物は更にジアルキルジチオリン酸亜鉛を、ジアルキルジチオリン酸亜鉛に由来するリンが約 6 0 0 p p m またはそれ以下であるように含んでなる。他の具体例において、本組成物は更に油溶性有機モリブデン化合物を含んでなる。エンジン油はガソリン、ディーゼル、天然ガス及び鉄道エンジンで使用される処方油を含む。

10

【 0 0 7 2 】

本発明の1つの観点において、エンジン油は、

(A) グループ I I、グループ I I I、グループ I V 及び合成エステルベース原料からなる群から選択される潤滑粘度のオイル主成分量、

(B) 4, 4' - メチレンビス(2, 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール)、

(C) アルキル化ジフェニルアミン、

(D) 分散剤及び清浄剤からなる群から選択される少なくとも1つの成分、及び

(E) ジアルキルジチオリン酸亜鉛(Z D D P)、

を含んでなり、但し組成物が

20

該ジアルキルジチオリン酸亜鉛(Z D D P) に由来するリンを約 6 0 0 p p m またはそれ以下で含んでなり、且つ(B) と(C) の重量比が約 0.5 に等しいか、それより大きい、

ものである。

【 0 0 7 3 】

本発明の他の具体例において、組成物は油溶性有機モリブデン化合物を更に含んでなる。更に他の具体例において、油溶性有機モリブデン化合物は、硫黄を含んでなり、無リンである。本発明の1つの具体例において、組成物中のリンとモリブデンの重量比は、1.0 に等しいか、それより大きい。他の具体例において、組成物中のリンとモリブデンの重量比は、0.0 より大きく、1.0 より小さい。本発明の更に他の具体例において、組成物中のリンとモリブデンの重量比は、1.0 に等しいか、それより小さい。本発明の他の具体例において、組成物は(G) ヒンダードフェノール系酸化防止剤を、それが4, 4' - メチレンビス(2, 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール) ではないという条件下に含むことができる。本発明の他の具体例において、(B)、(C) 及び(G) の合計は組成物の約 1.5 重量% に等しいか、それより小さい。本発明の他の具体例において、潤滑粘度のオイル(成分(A)) はグループ I のベースオイルを(成分 A の重量に基づいて) 約 1 5 重量% まで含んでなる。更なる具体例は、組成物が A S T M D 7 0 9 7 測定による全デポジットを約 3 5 m g に等しいか、それよりも低い量で与える上述した潤滑油組成物である。他の具体例では本組成物は A S T M D 7 0 9 7 測定による全デポジットを約 2 5 m g に等しいか、それよりも低い量で与え、更に他の具体例では本組成物は全デポジットを約 1 5 m g に等しいか、それよりも低い量で与える。

30

40

【 0 0 7 4 】

本発明の他の観点において、エンジン油は、

(A) グループ I I、グループ I I I、グループ I V 及び合成エステルベース原料からなる群から選択される潤滑粘度のオイル主成分量、

(B) 4, 4' - メチレンビス(2, 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール)、

(C) アルキル化ジフェニルアミン、

(E) ジアルキルジチオリン酸亜鉛、

(F) 油溶性有機モリブデン化合物、及び

を含んでなり、

50

(B)と(C)の重量比が約0.5に等しいか、それより大きく、組成物がASTM D7097測定による全デポジットが約35mgに等しいか、それよりも低い量で与えられるものである。

【0075】

本発明の1つの具体例において、油溶性有機モリブデン化合物物は、硫黄を含んでなり、無リンである。ある具体例において、リンとモリブデンの重量比は、1.0に等しいか、それより大きい。他の具体例においてその重量比は、0.0より大きく、1.0より小さい。本発明の更に他の具体例において、組成物中のリンとモリブデンの重量比は、1.0に等しいか、それより小さい。本発明の他の具体例において、組成物は分散剤及び清浄剤からなる群から選択される少なくとも1つの成分を更に含んでなる。本発明の他の具体例において、エンジン油は(G)ヒンダードフェノール系酸化防止剤を、それが4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)ではないという条件下に含むことができる。本発明の更に他の具体例において、(B)、(C)及び(G)の合計は組成物の約1.5重量%に等しいか、それより小さい。本発明の更なる具体例において、そのような組成物はASTM D7097測定による全デポジットを約25mgに等しいか、それよりも低い量で与える。本発明の更に他の具体例において、エンジン油は(D)分散剤及び清浄剤からなる群から選択される少なくとも1つの成分を、及び(G)ヒンダードフェノール系酸化防止剤を、それが4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)ではないという条件下に、含むことができる。本発明の更に他の具体例において、(B)、(C)及び(G)の合計はエンジン油の約1.5重量%に等しいか、それより小さい。本発明の更なる具体例において、エンジン油はASTM D7097測定による全デポジットを約25mgに等しいか、それよりも低い量で与える。更なる具体例は、エンジン油がASTM D7097測定による全デポジットを約15mgに等しいか、それよりも低い量で与える上述エンジン油である。

【0076】

本発明の更に他の観点において、エンジン油は、

(A)グループII、グループIII、グループIV合成エステルベース原料からなる群から選択される潤滑粘度のオイル主成分量、

(B)4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、及び

(C)アルキル化ジフェニルアミン、

(D)ジアルキルジチオリン酸亜鉛、

(E)油溶性有機モリブデン化合物、

(F)分散剤及び清浄剤からなる群から選択される少なくとも1つの成分、及び

(G)ヒンダードフェノール系酸化防止剤、但し該ヒンダードフェノール系酸化防止剤が4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)ではない、を含んでなる、但し組成物が

該ジアルキルジチオリン酸亜鉛に由来するリンを約600ppmまたはそれ以下で、及び

該油溶性有機モリブデン化合物に由来するモリブデンを約50-400ppmで、含んでなる、ものである。

【0077】

本発明の1つの具体例において、油溶性有機モリブデン化合物物は、硫黄を含んでなり、無リンである。ある具体例において、リンとモリブデンの重量比は、1.0に等しいか、それより大きい。他の具体例においてその重量比は、0.0より大きく、1.0より小さい。本発明の他の具体例において、エンジン油はジアルキルジチオリン酸亜鉛に由来するリンを約550ppmまたはそれ以下で含んでなる。本発明の更に他の具体例において、組成物中のリンとモリブデンの重量比は、1.0に等しいか、それより小さい。本発明の他の具体例において、エンジン油はジアルキルジチオリン酸亜鉛に由来するリンを約5

10

20

30

40

50

50 ppmまたはそれ以下で含んでなる。本発明の更に他の具体例において、エンジン油はジアルキルジチオリン酸亜鉛に由来するリンを約400 ppmまたはそれ以下で含んでなる。本発明の更なる他の具体例において、エンジン油はジアルキルジチオリン酸亜鉛に由来するリンを約300 ppmまたはそれ以下で含んでなる。本発明の他の具体例において、エンジン油は油溶性有機モリブデン化合物に由来するモリブデンを約100 - 250 ppmで含んでなる。本発明の更に他の具体例において、エンジン油は油溶性有機モリブデン化合物に由来するモリブデンを約250 - 400 ppmで含んでなる。本発明の更なる他の具体例において、エンジン油は油溶性有機モリブデン化合物に由来するモリブデンを約300 - 400 ppmで含んでなる。本発明の更に他の具体例において、組成物は油溶性有機モリブデン化合物に由来するモリブデンを約50 - 150 ppmで含んでなる。ここに、この節で示す ppmはすべてエンジン油の全重量に基づくものである。

10

【0078】

本発明の更に他の観点は、

(A) グループII、グループIII、グループIV及び合成エステルベース原料からなる群から選択される潤滑粘度のオイル主成分量、

(B) 4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、

(C) アルキル化ジフェニルアミン0.2 - 1.0重量%、

(E) ジアルキルジチオリン酸亜鉛に由来するリンを200 - 600 ppm、及び

(F) 油溶性有機モリブデン化合物に由来するモリブデンを50 - 400 ppm、を含んでなる、但し(B)と(C)の重量比が0.5に等しいか、それより大きい、エンジン油である。

20

【0079】

本発明の更に他の観点は、

(A) グループII、グループIII、グループIV及び合成エステルベース原料からなる群から選択される潤滑粘度のオイル主成分量、

(B) 4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)0.1 - 1.5重量%、

(C) アルキル化ジフェニルアミン、

(D) 分散剤及び清浄剤からなる群から選択される少なくとも1つの化合物1.0 - 12.0重量%、

(E) ジアルキルジチオリン酸亜鉛に由来するリンを200 - 600 ppm、及び

(F) 油溶性有機モリブデン化合物に由来するモリブデンを50 - 400 ppm、を含んでなる、但し(B)と(C)の重量比が0.5に等しいか、それより大きい、エンジン油潤滑組成物である。

30

【0080】

本発明の1つの具体例において、エンジン油は3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロ桂皮酸に由来するエステルを0.1 - 0.5重量%で含んでなる。

【0081】

本発明の他の観点は、

(A) グループII、グループIII、グループIV及び合成エステルベース原料からなる群から選択される潤滑粘度のオイル主成分量、

(B) 4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、

(C) アルキル化ジフェニルアミン0.2 - 1.0重量%、及び

(E) ジアルキルジチオリン酸亜鉛に由来するリン300 - 600 ppm、を含んでなる、但し(B)と(C)の重量比が0.5に等しいか、それより大きい、エンジン油である。

40

【0082】

本発明の1つの具体例において、エンジン油は3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロ桂皮酸に由来するエステルを0.1 - 0.5重量%で更に含んでなる。

【0083】

50

本発明の他の観点は、

(A) グループ I I、グループ I I I、グループ I V 及び合成エステルベース原料からなる群から選択される潤滑粘度のオイル主成分量、

(B) 4, 4' - メチレンビス(2, 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール) 0 . 1 - 1 . 5 重量%、

(C) アルキル化ジフェニルアミン、

(D) 分散剤及び清浄剤からなる群から選択される少なくとも 1 つの化合物 1 . 0 - 1 2 . 0 重量%、及び

(E) ジアルキルジチオリン酸亜鉛に由来するリン 3 0 0 - 6 0 0 p p m を含んでなる、但し (B) と (C) の重量比が 0 . 5 に等しいか、それより大きい、エンジン油である。

10

【0084】

本発明のエンジン油に対して上述したすべての重量%は、エンジン油の全重量に基づくものである。また“主成分量”とは、エンジン油の全重量に基づいて 5 0 重量%以上の量を意味する。

【0085】

本発明の更なる具体例は、有機摩擦緩和剤、さび止め剤、粘度調整剤、流動点降下剤、及び無リン磨耗防止添加剤からなる群から選択される 1 つまたはそれ以上の成分を更に含んでなる上述した組成物またはエンジン油である。

【0086】

20

本発明の更なる観点は、本明細書に記述する組成物またはエンジン油でエンジンを潤滑することを含んでなる、内燃機関によりエンジン油の加熱時及び酸化時に生じる全揮発性有機物(本質的に極性及び非極性の両物質)を減じる方法である。

【0087】

本発明の更に他の観点は、本明細書に記述する組成物またはエンジン油でエンジンを潤滑することを含んでなる内燃機関内のデポジット量を減じる方法である。

【0088】

本発明の更なる観点は、本明細書に記述する組成物またはエンジン油でエンジンを潤滑することを含んでなる、内燃機関排気系における触媒被毒を減じる方法である。

【0089】

30

以下の組み合わせ物は本発明の具体例である。但し、(B)、(C)及び(G)の合計は、組成物の約 1 . 5 重量%に等しいか、それ以下である。

【0090】

【表 2】

組み合わせ物 I .

成分		重量%
B	4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)	0.7
C	ノニル化ジフェニルアミン	0.4
G	2,6-ジ-tert-ブチルフェノール	0.3

40

組み合わせ物 II .

成分		重量%
B	4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)	0.6
C	ノニル化ジフェニルアミン	0.4
G	3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロ- 桂皮酸イソオクチルエステル	0.4

【0091】

T E O S T M H T 装置は、A S T M D 7 0 9 7 法及び製造業者の仕様書に従って操

50

作すべきである。この試験は、精密ポンプを用いて加熱線の巻かれたデポジターロッド (depositor rod) 上に試験エンジン油の薄膜を通過させることを含む。試験ロッドは 285 に加熱され、試験は 24 時間行われる。オイルの薄膜は均一にロッドを下降し、試験アセンブリー装置の流れ出し点で集められる。改修されたオイルは精密ポンプによりデポジターロッドへ循環される。24 時間の試験期間中、揮発物が熱いロッド表面から噴出し、試験アセンブリー装置のガラスマントル上に凝縮する。これらの揮発物は試験アセンブリーの揮発物流出口で回収され、ガラス瓶に集められる、試験の終わりに、デポジターロッドの重量増加によりデポジットを決定し、mg の単位で報告する。集められた揮発物は正確に秤量され、グラム (g) で報告する。

【0092】

この方法は、例えば空気流速、オイルのポンプ速度、温度制御設定、及び制御熱電対の補正を含めて多くの独立した補正を必要とする。またこの方法は、試験の厳密さを決定するために、周期的に認定された標準オイルを試験することも必要である。例えば認定された中程度デポジットの標準オイルはデポジット約 40 - 60 mg を生成すべきであり、一方認定された高程度デポジットの標準オイルはデポジット約 70 - 90 mg を生成すべきである。厳しい試験条件は普通かなりのデポジット及び高量の揮発物を与えよう。一方温和な試験条件は普通少量のデポジット及び非常に低量の揮発物を与えよう。厳しい試験条件下に良好に機能する、すなわち低デポジット及び低揮発物をもたらすエンジン油は、温和な試験条件下では更により性能を示すと予想される。しかしながら温和な試験条件下に良好に機能するエンジン油は、厳しい試験条件下により悪く機能すると予想される。本発明の添加剤組み合わせ物は、過酷及び温和の両条件下において優秀なデポジット制御と減じられた揮発物の生成をもたらす。過酷及び温和の両条件下における本新規な添加剤組み合わせ物の良好な性能は、本発明の他の利点である。

【実施例】

【0093】

TEST - MHTにおけるデポジットと揮発物の測定

完全に処方されたオイル (8.4 g) 及び有機金属触媒 (約 0.1 g) を、テフロン攪拌棒を備えたフラスコに入れ、加熱しないで 20 - 60 分間攪拌した。製造業者の仕様に従い、TEST 装置にデポジターロッド、サンプルフラスコ、オイル入り口、空気入り口、及び揮発物捕集瓶を取り付けた。ポンプを高流速で始動させ、試験オイルがポンプとオイル供給管の連結部に達するまで運転し、この時点でポンプ流をゼロに戻した。加熱器のスイッチを入れ、デポジターロッド温度制御器が 200 - 210 になったときポンプ速度を上昇させて試料供給を 0.25 ± 0.02 g / 分に設定し、オイルがデポジターロッドを流下し、漏れのないことを保証した。温度を 285 ± 2 で安定化させ、この条件下に試験を 24 時間行った。

【0094】

デポジターロッドからのオイルの抽出に対しては、シクロヘキサンまたは他の適当な炭化水素溶媒を有する 3 つの試験管を準備した。試験装置を製造業者の教示に従って解体し、デポジターロッドを秤量ポートに移し、カバーをかけた。このデポジターロッドを、炭化水素溶媒で準備した 3 つの試験管のそれぞれに 10 分間連続的に入れた。このロッドを、風袋を差し引いた秤量ポートに置き、10 分間放置して炭化水素溶媒を蒸発させた。このロッドとポートを秤量し、一定重量になったことを確認した。3 つの試験管の内容物を、低端の蓋のデポジット及びガラスマントルのデポジットと一緒に共通の容器に洗いこみ、ついでこれをフィルターカートリッジ付きのガラスポートでろ過した。ろ過の完了後、フィルターカートリッジを、一定重量になるまで真空下に乾燥し、秤量した。デポジターロッドからのデポジット及びフィルターデポジットの合計重量を引き続き決定した。

【0095】

24 時間の試験期間中、もともと存在した処方されたオイル中の揮発性化合物または試験中に生成したものを、デポジターロッドから噴出させた。これら揮発物はガラスマントル上で凝集し、連続的に小さい秤量瓶に集められた。この瓶と揮発物を、24 時間の試験

の終わりに測定し、瓶の初期重量を差し引いて揮発物の量を計算した。

【 0 0 9 6 】

[実施例 A]

予混合物を次の物質を混合して調製した：

1 5 0 N グループ I I ベースオイル、 9 2 . 1 重量 %

無灰分分散剤濃厚物、 4 . 9 2 重量 %

カルシウムを含む塩基過剰の清浄剤濃厚物、 1 . 8 5 重量 %

カルシウムを含む中性の清浄剤濃厚物、 0 . 5 1 重量 %、及び

セカンダリジアルキルジチオリン酸亜鉛、 0 . 6 2 重量 %

【 0 0 9 7 】

この予混合物に、表 2 に示すように種々のエンジン油の製造に対して次の成分を添加した。最終のエンジン油は次の（計算値）、カルシウム 2 4 0 0 p p m、リン 4 7 0 p p m、亜鉛 5 2 0 p p m を含み、全塩基数 7 . 5 m g K O H / g オイルを有した。

【 0 0 9 8 】

最終のオイルを、A S T M D 7 0 9 7 による T E O S T M H T で試験した。認定された中程度デポジット標準オイルは、補正実験において 9 6 . 8 m g のデポジットを与えた。これらの結果は T E O S T M H T 装置に対する過酷な条件を表す。過酷な条件下での解析結果を表 2 に示す。

【 0 0 9 9 】

【 表 3 】

表 2. ASTM D7097による実施例A.1-A.17に対する組成と全デポジット

実施例 番号		MoDTC (g)	Mo (ppm)	SO (g)	NDPA (g)	HPE (g)	MBBP (g)	MBD -TBP (g)	全揮発物 (g)*	全デポジット (mg)*
A.1	対照例			1.00	1.00					44
A.2	対照例				1.50				3.2	50
A.3	対照例				0.75				2.8	46
A.4	対照例	0.80	360		0.75				2.7	55
A.5	対照例	0.80	360		1.50				2.8	50
A.6	対照例				0.75	0.40			3.1	25
A.7	対照例				0.75	0.75			2.5	31
A.8	対照例				0.75		0.40		2.7	39
A.9	対照例				0.75				2.4	41
A.10	本発明				0.75		0.75		2.4	33
A.11	本発明				0.75			0.40	2.4	46
A.12	対照例	0.80	360		0.75	0.40			2.7	29
A.13	対照例	0.80	360		0.75	0.75			3.2	44
A.14	対照例	0.80	360		0.75		0.40		2.3	14
A.15	対照例	0.80	360		0.75		0.75		2.5	29
A.16	本発明	0.80	360		0.75			0.40	2.4	28
A.17	本発明	0.80	360		0.75			0.75	2.2	26
									2.6	28
									3.1	35
									2.6	19
									2.2	32
									2.2	12
									1.9	10

MoDTC = モリブデン4.5重量%を含むモリブデンビス(ジアルキルジチオカーバメート)

SO = 硫黄12重量%を含む硫化オレフィン

NDPA = ノニル化ジフェニルアミン

HPE = 3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロ桂皮酸Cy-Cp-分岐鎖アルキルエステル

MBBP = 非揮発性多環(またはメチレン橋)tert-ブチルフェノール

MBDTBP = 4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)

* 1つ以上の結果は複数の実験を示す

【 0 1 0 0 】

表 2 は、本発明における M B D T B P、N D P A、及び M o D T C の組み合わせ物は、A S T M D 7 0 9 7 による T E O S T M H T において、明白に低量のデポジット（ 1 2 及び 1 0 m g ）及び揮発物（ 2 . 2 及び 1 . 9 g ）を示す。更に本発明における M o D

T Cを含まないM B D T B P及びN D P Aの組み合わせ物はA S T M D 7 0 9 7によるT E O S T M H Tにおいて、低量のデポジット（1 4 m g）及び揮発物（2 . 3 g）をもたらすことも明白である。

M o D T Cの存在下におけるデポジットの結果のグラフを図 1 に示し、

M o D T Cの不在下におけるデポジットの結果のグラフを図 2 に示す。

【 0 1 0 1 】

[実施例 B] 昇温におけるオイルの増粘と酸化

【 0 1 0 2 】

予混合物を以下の物質を混合して調製した：

無灰分降分散剤濃厚物、 4 . 9 2 重量 %

カルシウムを含む塩基過剰の清浄剤濃厚物、 1 . 8 5 重量 %

カルシウムを含む中性の清浄剤濃厚物、 0 . 5 1 重量 %

セカンダリージアルキルジチオリン酸亜鉛、 0 . 6 2 重量 %、及び

1 5 0 N グループ I I ベースオイル、 9 2 . 1 0 重量 %

【 0 1 0 3 】

このエンジン油予混合物に、表 3 に示す成分を添加した：

【 0 1 0 4 】

【 表 4 】

表3. 実施例B.1-B.6の成分

エンジン油 実施例 番号	実施例の種類	予混合物 (重量%)	HPE (重量%)	NDPA (重量%)	ZDDP (重量%)	MoN (重量%)	SO (重量%)	MBD -TBP (重量%)	G2BO (重量%)	合計 (重量%)
B.1	対照例	97.50	0.75	0.75					1.00	100.00
B.2	対照例	97.50	0.75	0.75	0.29				0.71	100.00
B.3	対照例	97.50	0.75	0.75		0.50			0.50	100.00
B.4	対照例	97.50	0.75	0.75			1.00			100.00
B.5	対照例	97.50	0.75	0.75		0.25	0.50		0.25	100.00
B.6	本発明	97.50		0.75		0.50		0.40	0.85	100.00

MoN = モリブデン7.2重量%を含む窒素含有有機モリブデン化合物

G2BO = 150Nグループ II ベースオイル

【 0 1 0 5 】

これらの最終エンジン油は次の元素及び物理性（計算値）を有した。例えば B . 1、B . 3、B . 4、B . 5、及び B . 6：カルシウム 2 4 0 0 p p m、リン 6 9 0 p p m、亜鉛 7 6 5 p p m、及び全塩基数（T B N）8 . 6 m g K O H / g オイル。また B . 2：カルシウム 2 4 0 0 p p m、リン 4 7 0 p p m、亜鉛 5 2 0 p p m、及び全塩基数（T B N）8 . 6 m g K O H / g オイル。

【 0 1 0 6 】

これらの最終エンジン油の酸化安定性をバルク油酸化試験で評価した。各オイル（3 0 0 m l）をナフテン酸鉄酸化触媒で処理して、鉄 1 1 0 p p mをこの最終オイルに添加した。ついでオイルをブロック加熱器で 1 6 0 に加熱し、一方で乾燥酸素 1 0 リットル / 時をオイル中にバブリングした。酸化されたオイル試料を 2 4、4 8、7 2、及び 9 6 時間を取り出した。各試料の動的粘度を 4 0 で決定した。酸化されたオイルの、新鮮なオイルに対する粘度上昇 % を計算した。この粘度上昇 % を表 4 に示す。

【 0 1 0 7 】

【表 5】

表4. バルクオイル酸化試験における最終オイルB.1-B.6の粘度上昇%

時間 (時)	実施例B.1 対照例	実施例B.2 対照例	実施例B.3 対照例	実施例B.4 対照例	実施例B.5 対照例	実施例B.6 本発明
24	75.6	35.6	3.8	31.6	3.7	2.3
48	328.3	165.2	6.0	116.2	26	4.2
72	TVTM	466.3	111.6	287.7	225.4	31.0
96	TVTM	TVTM	952.7	338.7	TVTM	256.3

TVTM = 粘稠すぎて測定できず

【0108】

高い粘度上昇%は、潤滑剤の酸化及び劣化の増大の尺度である。表のTVTMは潤滑剤のひどい劣化を示している。これらの結果は、実施例B.6における本発明の酸化防止剤組み合わせ物が他の実施例（B.1 - B.5）と比べて優れた酸化保護を提供していることを明らかに示している。有機モリブデン成分を含まない酸化防止剤系は貧弱な酸化制御しか示さず、一方ヒンダードフェノールMBDTBPを含む系（B.6）はヒンダードフェノールHPEを含む系（B.3）よりも優れている。

【0109】

【実施例C】オイルの増粘と酸化

オイルA.2、A.3、A.7、A.9、A.11、A.13、A.15、A.16、及びA.17（表2）を、実施例Bに記述したバルクオイル酸化試験で評価した。この実験において、オイルを加熱ブロック中で150に加熱し、一方で乾燥酸素10リットル/時をオイル中にバブリングした。酸化されたオイル試料を24、48、72、及び96時間で取り出した。各試料の動的粘度を40で決定した。酸化されたオイルの、新鮮なオイルに対する粘度上昇%を計算した。この粘度上昇%を表5に示す。

【0110】

【表 6】

表5. バルクオイル酸化試験におけるオイルA.2、A.3、A.7、A.9、及びA.11の粘度上昇%

時間 (時)	オイルA.2 対照例	オイルA.3 対照例	オイルA.7 対照例	オイルA.9 対照例	オイルA.11 本発明	オイルA.13 対照例	オイルA.15 対照例	オイルA.16 本発明	オイルA.17 本発明
24	2	0	10	0	1	n/a	n/a	n/a	n/a
48	51	112	151	48	52	2.1	0.7	0	1.6
72	193	313	429	201	207	3.0	1.9	0.7	3.3
96	461	753	1129	535	526	2.8	2.0	1.5	-0.3

n/a = 測定せず

【0111】

これらの結果は、オイルA.11がオイルA.2及びA.9に匹敵し、オイルA.3及びA.7よりもかなり良好であることを示す。しかしながら、オイルA.11は実施例Aで示したようにすべてのオイルに比べてデポジット制御及び揮発物においてかなりの改善も示す。それ故に、本発明のA.11は優秀な粘度制御、デポジット制御、及び揮発性有機化合物の制御をもたらす総じて良好な性能のエンジン油である。本発明のオイルA.11がすべてのこれらのパラメーターで利点を示す能力は有用である。有機モリブデン化合物を含む酸化防止剤計（A.13、A.15、A.16及びA.17）は優れた粘度制御を示す。

【0112】

上述した実施例は、限定するものではなく、本発明の種々の観点及び具体例を単に例示するものである。本明細書に引用されるすべての文書は、本発明が関わる同業者の現状を示すものであり、その全体が関連する目的のために本明細書で参考文献として参照される。しかしながら、何も従来技術であることを認めてはいない。

【0113】

同業者は、本発明がその目的を遂行し、言及した目的及び利点を得るのに十分適してい

10

20

30

40

50

ること、並びにそれに固有のものであることを容易に認めるであろう。記述した方法及び組成物は、種々の具体例を示す例示であって、本発明の範囲を制限する意図はない。同業者はそのある改変や他の用途を想起するであろうが、特許請求の範囲で定義されるように本発明の精神に包含されるものである。

【 0 1 1 4 】

本明細書に例示的に記述された本発明は、本明細書に特に開示してない要素（単複）、限定（単複）の不在下に適宜に実施しうるかもしれない。使用した用語及び表現は限定ではなくて、記述の語句として使用されており、示した且つ記述した特長またはその一部の同等性を排除するというそのような用語及び記述の使用は意図してない。特許請求した範囲内で種々の改変が可能であることは認める。すなわち、本発明は記述した具体例によっ

10

【図面の簡単な説明】

【 0 1 1 5 】

【図 1】図 1 は、M o D T C（モリブデン 4．5 重量％含むビス（ジアルキルジチオカルバミン酸モリブデン）の不在下における A S T M D 7 0 9 7（T E O S T M H T - 4）から得たデポジットの結果を示すグラフである。

【図 2】図 2 は、M o D T C の存在下における A S T M D 7 0 9 7（T E O S T M H T - 4）から得たデポジットの結果を示すグラフである。

20

【図 1】

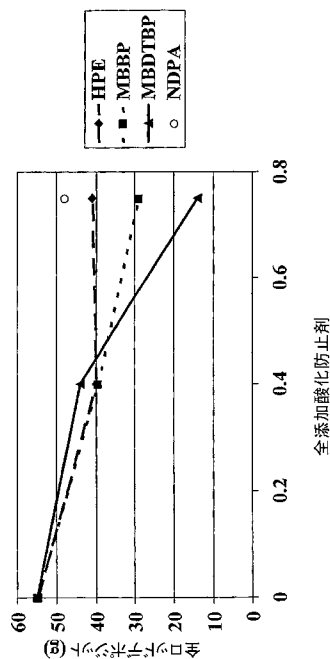


図 1

【図 2】

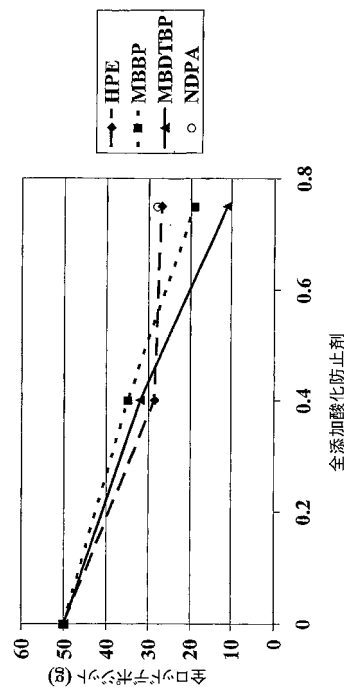


図 2

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
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	30/02 (2006.01)	C 1 0 N	30:02
C 1 0 N	30/08 (2006.01)	C 1 0 N	30:08
C 1 0 N	30/10 (2006.01)	C 1 0 N	30:10
C 1 0 N	40/25 (2006.01)	C 1 0 N	40:25

審査官 天野 宏樹

- (56)参考文献 特開平 0 4 - 2 2 7 7 9 5 (J P , A)
 特開平 1 1 - 1 0 6 7 7 6 (J P , A)
 特開 2 0 0 4 - 1 3 1 7 4 2 (J P , A)
 特表 2 0 0 4 - 5 0 9 2 7 5 (J P , A)
 特開 2 0 0 4 - 3 4 6 3 2 6 (J P , A)
 特開 2 0 0 3 - 1 6 5 9 9 1 (J P , A)
 国際公開第 2 0 0 4 / 0 2 0 5 5 7 (WO , A 1)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 C 1 0 M