

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6509239号
(P6509239)

(45) 発行日 令和1年5月8日(2019.5.8)

(24) 登録日 平成31年4月12日(2019.4.12)

(51) Int.Cl.

F I

C 1 O M 169/04	(2006.01)	C 1 O M 169/04
C 1 O M 159/22	(2006.01)	C 1 O M 159/22
C 1 O M 159/24	(2006.01)	C 1 O M 159/24
C 1 O M 101/02	(2006.01)	C 1 O M 101/02
C 1 O N 10/04	(2006.01)	C 1 O N 10:04

請求項の数 15 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-551049 (P2016-551049)
(86) (22) 出願日	平成26年11月6日 (2014.11.6)
(65) 公表番号	特表2016-535162 (P2016-535162A)
(43) 公表日	平成28年11月10日 (2016.11.10)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/073983
(87) 国際公開番号	W02015/067723
(87) 国際公開日	平成27年5月14日 (2015.5.14)
審査請求日	平成29年11月6日 (2017.11.6)
(31) 優先権主張番号	61/900,678
(32) 優先日	平成25年11月6日 (2013.11.6)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(73) 特許権者	501381217 シェブロン・オロナイト・テクノロジー・ ビー・ブイ・ オランダ王国、ロッテルダム、3196 KD フォンデリンゲンプラート、ペトロ リウムウェフ 32
(74) 代理人	110000855 特許業務法人浅村特許事務所
(72) 発明者	ボーンズ、コルネリス ヘンドリクス マ リア アメリカ合衆国、カリフォルニア、サン ラモン、ボリンジャー キャニオン ロー ド 6001、サード フロア、シェブロン コーポレイション - ロウ ディバ ートメント

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 主要量の 1 種以上の I I 種ベースストック、及び
(b) (i) 100 ~ 250 の全アルカリ価 (TBN) を有するアルキル置換ヒドロキシ
芳香族カルボン酸の 1 種以上のアルカリ土類金属塩、及び (ii) 1 種以上の高過塩基性
アルキル芳香族スルホン酸又はそれらの塩、を含む洗浄剤組成物；
を含む船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物であって、

ここで、当該アルキル芳香族スルホン酸又はそれらの塩の芳香族部位は、ヒドロキシル
基を含有せず；そして、当該船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物が 5 ~ 120 の T
BN を有する、前記組成物。

【請求項 2】

20 ~ 60 の TBN を有する、請求項 1 に記載の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組
成物。

【請求項 3】

30 ~ 50 の TBN を有する、請求項 1 に記載の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組
成物。

【請求項 4】

アルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸の 1 種以上のアルカリ土類金属塩が、アルキ
ル置換ヒドロキシベンゾイックカルボン酸の 1 種以上のアルカリ土類金属塩である、請求
項 1 ~ 3 のいずれかに記載の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物。

【請求項 5】

アルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸の 1 種以上のアルカリ土類金属塩が、アルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸の 1 種以上のカルシウム塩である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物。

【請求項 6】

アルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸の 1 種以上のアルカリ土類金属塩が、アルキル置換ヒドロキシベンゾイックカルボン酸の 1 種以上のカルシウム塩である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物。

【請求項 7】

アルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸のアルカリ土類金属塩のアルキル置換部位が、 $C_{10} \sim C_{40}$ アルキル基である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物。

10

【請求項 8】

アルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸のアルカリ土類金属塩のアルキル置換部位が、 $C_{12} \sim C_{28}$ アルキル基である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物。

【請求項 9】

アルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸のアルカリ土類金属塩のアルキル置換部位が、 $C_{20} \sim C_{28}$ アルキル基である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物。

20

【請求項 10】

1 種以上の高過塩基性アルキル芳香族スルホン酸又はそれらの塩が、1 種以上の高過塩基性アルカリ土類金属アルキル芳香族スルホネートである、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物。

【請求項 11】

1 種以上の高過塩基性アルキル芳香族スルホン酸又はそれらの塩が、1 種以上の高過塩基性カルシウムアルキル芳香族スルホネートである、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物。

【請求項 12】

1 種以上の高過塩基性アルキル芳香族スルホネートが、250 より大きい TBN を有する、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物。

30

【請求項 13】

以下を含む、請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物：

船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物の総重量に基づき、100 ~ 250 の TBN を有するアルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸の 1 種以上のアルカリ土類金属塩を活性基準で 0.1 ~ 35 wt % ; 及び

船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物の総重量に基づき、1 種以上の高過塩基性アルキル芳香族スルホン酸又はそれらの塩を活性基準で 0.1 ~ 34 wt %。

40

【請求項 14】

酸化防止剤、無灰分散剤、洗浄剤、さび止め剤、曇り除去剤、抗乳化剤、金属不活性化剤、摩擦調整剤、流動点降下剤、消泡剤、補助溶媒、パッケージ適合化剤、腐食防止剤、染料、極圧添加剤及びそれらの混合物から成る群から選択される 1 種以上の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物添加剤を更に含む、請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物。

【請求項 15】

高温洗浄力を有する船舶用ディーゼルシリンダー潤滑剤組成物で、船舶用 2 行程サイクルクロスヘッドディーゼルエンジンを潤滑する方法であって、請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物で当該エンジンを操作することを含む、前記方法。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

優先権

本出願は、35 U.S.C. § 119 (米国特許法第119条)の下、November 6, 2013に提出された仮出願番号No. 61/900,678に対する利益を要求し、その内容は参照としてここに取り込まれる。

【0002】

発明の背景

10

1. 技術分野

本発明は、特に、船舶用2サイクルクロスヘッドディーゼルシリンダーエンジンを潤滑するための、船舶用(海洋)ディーゼルシリンダー潤滑油組成物に一般的に関する。

【背景技術】

【0003】

2. 関連技術の記述

それほど大昔でない時、急激な高騰エネルギー費、特に原油及び鉱油を蒸留する際に受けるものが、航海船の運転者及び所有者などの輸送燃料のユーザーに対して耐え難い負担となってきた。それに呼応して、それらのユーザーは、燃料効率がより高い大型船舶用ディーゼルエンジンのために蒸気タービン推進装置から離れてそれらの運転の舵を取ってきた。ディーゼルエンジンは、一般に、低速、中速、又は高速エンジンに分類でき、低速多様性は、最も大きいディーブシャフト船舶及びいくつかの他の工業用途に使用されている。

20

【0004】

低速ディーゼルエンジンは、大きさ及び操作方法の点で独特である。当該エンジンそれら自身はがっしりしており、より大きなユニットは、200トンの重量及び上へ10フィートの長さ及び45フィートの高さに接近することもある。これらのエンジンの出力は、分当りエンジン回転数60~約200回転で100,000ブレーキ馬力のように高く達し得る。それらは典型的にクロスヘッドデザインであり2行程サイクルで操作(運転)する。さらに、これらのエンジンは、残留燃料で普通操作するが、いくつかは、残留物を含有しない又はほとんど含有しない留出物燃料でもまた操作してもよい。

30

【0005】

他方では、中速エンジンは、約250~約1100rpmの範囲で典型的に操作し、4行程又は2行程サイクルのいずれかで操作してもよい。これらのエンジンは、トランクピストンデザイン又はたまにクロスヘッドデザインであることができる。それらは、低速ディーゼルエンジンと同様に残留燃料で普通操作するが、いくつかは、残留物を含有しない又はほとんど含有しない留出物燃料でもまた操作してもよい。これらのエンジンは、深海船舶上で推進、補助的な用途又はその両方用にも使用できる。

【0006】

低速及び中速ディーゼルエンジンは、発電所の運転でも広範囲に使用される。2行程サイクルで操作する低速又は中速ディーゼルエンジンは、典型的に、クロスヘッド構造の直結及び直接反転エンジンであり、クランクケースからパワーシリンダーを分離する1種以上のスタッフィングボックス及び仕切板を持ち、燃焼生成物がクランクケースに入ること及びクランクケースオイルと混合することを妨げる。燃焼帯からのクランクケースの注目に値する完全な分離は、当業者を、異なる潤滑油を持つクランクケース及び燃焼室を潤滑することに導いた。

40

【0007】

船舶用及び重い静止用途で使用されるクロスヘッドタイプの大きいディーゼルエンジンでは、シリンダーは、他のエンジン成分とは別々に潤滑される。シリンダーライナーの回りに位置する潤滑装置を使ってそれぞれのシリンダー上のクイルに別々に投入されるシリ

50

ンダーオイルで、全損基準で、シリンダーは潤滑される。オイルは、ポンプを使って潤滑装置に分配され、それは、モダンエンジンデザインで、オイルの損耗を低減するためにリング上にオイルを直接適用するように作動させる。

【 0 0 0 8 】

これらのエンジンに関連した 1 つの問題は、それらの製造者が、低硫黄及び低アスファルテン含量を持つ良質の高留出物燃料から一般に高い硫黄及びより高いアスファルテン含量を持つ船舶用残留燃料などのより粗悪な中間物又は重燃料までの範囲の、多様なディーゼル燃料を使用するためにそれらを一般にデザインすることである。

【 0 0 0 9 】

船舶用残留燃料の使用及びこれらのエンジンで遭遇する高い応力は、たとえオイルがほんの短時間に熱及び他の応力にさらされたとしても、高い洗浄力及び中和可能性を持つ潤滑油の必要性を作り出す。これらのディーゼルエンジンで一般に使用される残留燃料は、有意量の硫黄を典型的に含有し、それは、燃焼プロセスにおいて、水と組合せて硫酸を形成し、その存在は腐食摩耗に導く。特に船舶用の 2 行程サイクルエンジンでは、ピストンリング及びシリンダーライナーの回りの区域は、酸によって腐食されて摩耗され得る。したがって、ディーゼルエンジン潤滑油にとって、そのような腐食及び摩耗に抵抗する能力を有することが重要である。

【 0 0 1 0 】

それゆえ、船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油の主要な機能は、低速 2 行程サイクルクロスヘッドディーゼルエンジンで燃焼した高硫黄燃料オイルの硫黄ベースの酸性成分を中和することである。この中和は、金属洗浄剤などの塩基性種を船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油の中に含めることによって達成される。不運にも、船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油の塩基性度は、(潤滑油がエンジン中で受ける熱及び酸化応力に起因する)船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油の酸化によって減少でき、こうして潤滑油の中和能力を減少させる。エンジン操作の間に潤滑油中に存在することが一般に公知である摩耗金属などの酸化触媒を、船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油が含有するならば、酸化は促進できる。

【 0 0 1 1 】

シリンダーライナーの高温及び厳しい負荷及び高い出力で運転するよりモダンでより大きい口径の 2 行程サイクルクロスヘッドディーゼル船舶用エンジン用に要求される厳しい操作条件に適合するために、船舶用 2 行程サイクルディーゼルシリンダー潤滑油は、性能要求を満たさなければならない。

【 0 0 1 2 】

現在、船舶用産業は、法律によって規制される低い硫黄燃料レベルと同様に、船舶用エンジンオイル用に典型的に使用される、I 種カテゴリーのベースストックの高まる不足への挑戦に対処してきた。これらの挑戦に加え、シリンダーライナーの高温及び厳しい負荷及び高い出力で運転するよりモダンでより大きい口径の 2 行程サイクルクロスヘッドディーゼル船舶用エンジン用に要求される厳しい操作条件に適合するために、船舶用 2 行程サイクルディーゼルシリンダー潤滑油は、性能要求を満たさなければならない。したがって、広い範囲の硫黄を持つ燃料で操作する大きい口径の 2 行程サイクルエンジンの厳しい負荷条件に適合するために高温での改善された洗浄力及び高熱安定性を有する一方で、I 種ベースストック以外のベースストックと相溶性の船舶用シリンダー潤滑油組成物の更なる必要性がある。

【 0 0 1 3 】

最近、操作上の変更と同様に大きい口径の低速 2 行程サイクルエンジンの一般的な設計変更が(両方とも、燃料効率によって駆り立てられる)、厳しい冷腐食の頻繁な発生に寄与してきた。冷腐食は硫酸に起因する。(典型的には > 2 w t % 硫黄を持つ重燃料オイルである)燃料の燃焼から生ずる硫酸化物は、スカベンジャ空気からの水及び燃焼の間に形成される水と一緒に、硫酸を形成するであろう。ライナー温度が水及び硫酸の露点未満に下がる時、腐食性混合物がライナー上に凝縮される。シリンダー潤滑油塩基性度、シリンダーライナーへのオイルのシリンダー潤滑油供給量、エンジン製造及びタイプ、エンジ

10

20

30

40

50

ン負荷、入口空気湿度及び燃料硫黄含量は、冷腐食の量に影響し得る要因の中にある。硫酸を中和してピストンリング及びシリンダーライナー表面の冷腐食を避けるために高アルカリ性潤滑油が使用される。高アルカリ度潤滑油（例えば、ASTM D2896試験方法によって100BNまで）は、厳しい冷腐食に打ち勝つのに役立つために現在市場に出されている。

【0014】

硫化過塩基性フェネートは、それらの洗浄力特性及び熱安定性用の船舶用用途で広く使用される公知の化合物である。しかし、テトラプロペニルフェノール(TPP)などの低分子量アルキルフェノール化合物は、これらの硫化過塩基性フェネートの製造において原料としてしばしば使用される。過塩基性フェネートを製造するプロセスは、一般に、最終反応生成物中に及び最終的には完成した潤滑油組成物中に未反応のアルキルフェノールが存在するという結果になる。最近の生殖毒性研究では、高濃度の未反応のアルキルフェノール、特にTPPが、男女生殖器に悪影響を引き起こし得る内分泌攪乱物質かもしれないということが示されてきた。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

顧客へのいかなる潜在的な健康上の危険を低減するために及び潜在的な規制問題を避けるために、潤滑油組成物中に存在する未反応のTPP及びその未硫化金属塩の量を低減する又は取り除く必要性が更に存在する。したがって、未反応のTPP及びその未硫化金属塩が実質的にない船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物を開発することが一層より望ましいであろう。

20

【課題を解決するための手段】

【0016】

発明の概要

本発明の一形態は、以下を提供する：

(a) 主要量の1種以上のII種ベースストック、及び

(b) (i) 約100～約250の全アルカリ価(TBN)を有するアルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸の1種以上のアルカリ土類金属塩、及び(ii) 1種以上の高過塩基性アルキル芳香族スルホン酸又はそれらの塩、を含む洗浄剤組成物；

30

を含む船舶用ディーゼルシリンダーエンジン潤滑油組成物であって、

ここで、当該アルキル芳香族スルホン酸又はそれらの塩の当該芳香族部位は、ヒドロキシ基を含有せず；そして、当該船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物が約5～約120のTBNを有する、前記組成物。

【0017】

本発明の第二の形態は、以下を提供する：

改善された高温洗浄力及び熱安定性を有する船舶用ディーゼルシリンダー潤滑剤組成物で、船舶用2行程サイクルクロスヘッドディーゼルエンジンを潤滑する方法であって、以下の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物で当該エンジンを操作することを含む、前記方法；

40

(a) 主要量の1種以上のII種ベースストック、及び

(b) (i) 約100～約250のTBNを有するアルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸の1種以上のアルカリ土類金属塩、及び(ii) 1種以上の高過塩基性アルキル芳香族スルホン酸又はそれらの塩、を含む洗浄剤組成物；

を含む船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物であって、

ここで、当該アルキル芳香族スルホン酸又はそれらの塩の当該芳香族部位は、ヒドロキシ基を含有せず；そして、当該船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物が約5～約120のTBNを有する、前記組成物。

【0018】

本発明の第三の形態は、2行程サイクルクロスヘッド船舶用ディーゼルエンジンへの船

50

船用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物の使用に関し、
ここで、当該船舶用ディーゼルシリンダー潤滑剤組成物は、
(a) 主要量の1種以上のII種ベースストック、及び
(b) (i) 約100～約250のTBNを有するアルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸の1種以上のアルカリ土類金属塩、及び(ii) 1種以上の高過塩基性アルキル芳香族スルホン酸又はそれらの塩、を含む洗浄剤組成物；
を含み、

ここで、当該アルキル芳香族スルホン酸又はそれらの塩の当該芳香族部位は、ヒドロキシ基を含有せず；そして、当該船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物が約5～約120のTBNを有し、

10

改善された高温洗浄力及び熱安定性を有する船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物を提供する。

【0019】

本発明は、約100～約250のTBNを有するアルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸の1種以上のアルカリ土類金属塩と1種以上の高過塩基性アルキル芳香族スルホン酸又はそれらの塩との組合せが、2（行程）サイクルクロスヘッド船舶用ディーゼルエンジンで使用される船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物の高温洗浄力及び熱安定性を有利に改善するという驚くべき発見に基づいており；ここで、当該船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油は、約5～約120のTBNを有し、及び、主要量の1種以上のII種ベースストックを含有する。さらに、約100～約250のTBNを有するアルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸の1種以上のアルカリ土類金属塩と1種以上の高過塩基性アルキル芳香族スルホン酸又はそれらの塩との組合せは、約5～約120のTBNを有して主要量の1種以上のII種ベースストックを含有する船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物の貯蔵安定性をも有利に改善する。

20

【発明を実施するための形態】

【0020】

好ましい形態の詳細な記述

定義

【0021】

ここで使用される用語「船舶用ディーゼルシリンダー潤滑剤」又は「船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油」は、低速又は中速2（行程）サイクルクロスヘッド船舶用ディーゼルエンジンのシリンダー潤滑で使用される潤滑剤を意味すると理解されるべきである。船舶用ディーゼルシリンダー潤滑剤は、多数の注入点を通してシリンダー壁に供給される。船舶用ディーゼルシリンダー潤滑剤は、シリンダーライナーとピストンリングとの間に膜を提供すること及び部分的に燃焼した燃料残留物を懸濁液中に保持することが可能であり、それによってエンジン清浄度を促進し、そして例えば燃料中の硫黄化合物の燃焼によって形成される酸を中和する。

30

【0022】

「船舶用残留燃料」とは、その内容の全体をここに取り込む、国際標準化機構規格ISO 8217:2005, “Petroleum Products-Fuels(class F)-Specifications of marine fuels” で定義される船舶用残留燃料などの、50で14.0cStより大きい粘度、国際標準化機構（ISO）10370で定義されるような炭素残留物を（燃料の総重量に関して）少なくとも2.5wt%（例えば、少なくとも5wt%又は少なくとも8wt%）有する大型船舶用エンジン中の可燃性物質をさす。

40

【0023】

「残留燃料」とは、ISO 8217:2010国際標準で述べるような残留船舶用燃料の規格を満たす燃料をさす。「低硫黄船舶用燃料」とは、燃料の総重量に関して約1.5wt%以下又は更に約0.5wt%以下の硫黄をさらに有する、ISO 8217:2010規格で述べるような残留船舶用燃料の規格を満たす燃料をさす。

【0024】

50

「留出物燃料」とは、ISO 8217:2010 国際標準で述べるような留出物船舶用燃料の規格を満たす燃料をさす。「低硫黄留出物燃料」とは、燃料の総重量に関して約 0.1 wt % 以下又は更に約 0.005 wt % 以下の硫黄をさらに有する、ISO 8217:2010 国際標準で述べる留出物船舶用燃料の規格を満たす燃料をさす。

【0025】

当業者によって使用されるような用語「ブライトストック」とは、溶媒抽出及び/又は脱ろうなどの更なるプロセッシング後に脱アスファルト石油真空残油から導かれる又は脱アスファルト石油真空残油の直接の生成物である基油をさす。本発明の目的で、それは、真空残油プロセスの脱アスファルト留出物カットをもさす。ブライトストックは、100 での運動粘度 $28 \sim 36 \text{ mm}^2/\text{s}$ を一般に有する。そのようなブライトストックの一例は、ESSO (登録商標) Core 2500 Base Oil である。

10

【0026】

用語「II 族金属」又は「アルカリ土類金属」は、カルシウム、バリウム、マグネシウム及びストロンチウムを意味する。

【0027】

用語「カルシウム塩基」とは、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、カルシウムアルコキシドなど及びそれらの混合物をさす。

【0028】

用語「石灰」とは、消石灰 (slaked lime) 又は消石灰 (hydrated lime) としても公知の水酸化カルシウムをさす。

20

【0029】

用語「アルキルフェノール」とは、1 種以上のアルキル置換基を有し、その少なくとも 1 つが、得られるフェネート添加剤に油性を与えるほど十分な数の炭素原子を有するフェノール基をさす。

【0030】

用語「全アルカリ価」又は「TBN」とは、ASTM Standard No. D2896 又は同等の手順に従う、腐食性酸を中和し続ける組成物の能力を示す、オイルサンプル中のアルカリ度のレベルをさす。当該試験は電気伝導率の変化を測定し、そして、その結果は、 mg KOH/g として表現される (1 グラムの生成物を中和するのに必要な KOH のミリグラム当量)。したがって、高い TBN は、強い過塩基性生成物を反映し、そして結果として、酸を中和するためのより高い塩基リザーブを反映する。

30

【0031】

ここで使用されるような用語「基油」は、同じ規格に対して単一の製造者によって製造され (供給源又は製造者の場所に独立) ; 同じ製造者の規格を満たし ; そして独特の処方、生成物識別番号、又はその両方によって識別される、潤滑油成分であるベースストック又はベースストックのブレンドを意味すると理解されるべきである。

【0032】

用語「活性基準で」とは、希釈剤オイルでも溶媒でもない添加剤物質をさす。

【0033】

一形態では、以下を提供する :

40

(a) 主要量の 1 種以上の II 種ベースストック、及び

(b) (i) 約 100 ~ 約 250 の全アルカリ価 (TBN) を有するアルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸の 1 種以上のアルカリ土類金属塩、及び (ii) 1 種以上の高過塩基性アルキル芳香族スルホン酸又はそれらの塩、を含む洗浄剤組成物 ;
を含む船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物であって、

ここで、当該アルキル芳香族スルホン酸又はそれらの塩の当該芳香族部位は、ヒドロキシ基を含有せず ; そして、当該船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物が約 5 ~ 約 120 の TBN を有する、前記組成物。

【0034】

一般的に言って、本発明の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物は、約 5 ~ 約 12

50

0のTBNを有するであろう。一形態では、本発明の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物は、約20～約100のTBNを有することができる。一形態では、本発明の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物は、約20～約60のTBNを有することができる。一形態では、本発明の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物は、約30～約50のTBNを有することができる。

【0035】

船舶用エンジンの低操作速度及び高い負荷に起因して、高粘度オイル（例えば、SAE 40、50、及び60）が典型的に要求される。本発明の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物は、100で約12.5～約26.1センチストークス（cSt）の範囲の運動粘度を有することができる。他の形態では、潤滑油組成物は、100で約12.5～約21.9，又は約16.3～約21.9cStの粘度を有する。船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物の運動粘度は、ASTM D445によって測定される。

10

【0036】

本発明の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物は、船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物を製造するための当業者に公知のいかなる方法によって、調製できる。成分は、どんな順番でも及びどんな方法でも添加できる。いかなる適切な混合又は分散装置も、成分をブレンド、混合又は可溶性にするために使用してもよい。ブレンド、混合又は可溶性化は、ブレンダー、攪拌器、分散機、ミキサー（例えば、プラネタリーミキサー及びダブルプラネタリーミキサー）、ホモジナイザー（例えば、Gaulinホモジナイザー又はRannieホモジナイザー）、ミル（例えば、コロイドミル、ボールミル又はサンドミル）又は業界で公知のいかなる他の混合又は分散装置を用いて実施してもよい。

20

【0037】

ここで使用されるII種ベースストックは、API Publication 1509, 14th Edition, Addendum I, Dec. 1998で定義されるような潤滑粘度のいかなる石油誘導基油であることができる。APIガイドラインは、多様な異なるプロセスを用いて製造してもよい潤滑油成分としてベースストックを定義する。II種ベースストックとは、一般に、合計硫黄含量300ppm以下（ASTM D2622, ASTM D4294, ASTM D4927又はASTM D3120によって決定）、飽和含量90重量パーセント以上（ASTM D2007によって決定）、及び80～120の間の粘度指数（VI）（ASTM D2270によって決定）を有する石油誘導潤滑基油をさす。

30

【0038】

一形態では、1種以上のII種ベースストックは、異なる分子量及び粘度を有する2種以上、3種以上、又は更に4種以上のII種ベースストックのブレンド又は混合物であることができ、ここで、当該ブレンドは、船舶用ディーゼルエンジンで使用するために（上で議論した粘度及びTBN値などの）適切な特性を有する基油を作り出すいかなる適切なやり方で加工できる。

【0039】

本発明の船舶用ディーゼルエンジン潤滑油組成物で使用される1種以上のII種ベースストックは、例えば、組成物の総重量に基づき、約50wt%より大きい量又は約70wt%より大きい量などの主要量で典型的に存在する。一形態では、1種以上のII種ベースストックは、組成物の総重量に基づき、70wt%～約95wt%の量で存在する。一形態では、1種以上のII種ベースストックは、組成物の総重量に基づき、70wt%～約85wt%の量で存在する。

40

【0040】

所望により、本発明の船舶用ディーゼルエンジン潤滑油組成物は、II種ベースストック以外の少量のベースストックを含有できる。例えば、当該船舶用ディーゼルエンジン潤滑油組成物は、API Publication 1509, 16th Edition, Addendum I, Oct., 2009で定義されるような少量のI種又はIII～V種ベースストックを含有できる。IV種基油はポリアルファオレフィン（PAO）で

50

ある。

【0041】

上述のとおり、船舶用ディーゼルエンジンに使用される船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物は、100で12.5～26.1cStの範囲の運動粘度を典型的に有する。そのような潤滑油を処方するために、ブライトストックは、低粘度オイル、例えば100で4～6cStの粘度を有するオイルと組合せてもよい。しかし、ブライトストックの供給は次第に減少し、したがってブライトストックは、船舶用シリンダー潤滑油の粘度を製造者が推奨する所望の範囲に増加させるために頼ることはできない。この問題への1つの解決策は、船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物を濃厚にするために、オレフィンコポリマーなどの粘度指数向上剤化合物又は例えばポリイソブチレン(PIB)などの増粘剤を使用することである。PIBは、いくつかの製造者からの市販の物質である。PIBは、約1,000～約8,000又は約1,500～約6,000の範囲の重量平均分子量、及び、約2,000～約5,000又は約6,000cSt(100で)の範囲の粘度を有する、典型的に粘稠なオイル混和性液体である。船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物に添加されるPIBの量は、普通、完成オイルの約1～約20wt%、又は完成オイルの約2～約15wt%、又は完成オイルの約4～約12wt%であろう。

10

【0042】

I種基油とは、一般に、飽和含量90wt%未満(ASTM D2007で決定)及び/又は合計硫黄含量300ppm超(ASTM D2622、ASTM D4294、ASTM D4297又はASTM D3120で決定)を有する石油誘導潤滑基油をさし、そして、粘度指数(VI)80以上120未満(ASTM D2270で決定)を有する。

20

【0043】

I種基油は、真空蒸留塔からの重サイドカット及び軽オーバーヘッドカットを含むことができ、そして、例えば、軽ニュートラル、中ニュートラル、及び重ニュートラルベースストックも含むことができる。石油誘導基油は、例えば、ブライトストックなどのボトム留分又は残留ストックも含んでもよい。ブライトストックは、残留ストック又はボトムから慣例的に製造されてきて高度に精製され脱ろうされてきた高粘度基油である。ブライトストックは、40で約180cStより大きい、又は40で約250cStより更に大きい、又は40で更に約500～約1100cStの範囲の運動粘度を有することができる。一形態では、I種ベースストックは、ExxonMobil CORE(登録商標)100、ExxonMobil CORE(登録商標)150、ExxonMobil CORE(登録商標)600、又はExxonMobil CORE(登録商標)2500、又はそれらの混合物を含む。

30

【0044】

III種ベースストックは、一般に、合計硫黄含量0.03wt%以下(ASTM D2270で決定)、飽和含量90wt%以上(ASTM D2007で決定)、及び粘度指数(VI)120以上(ASTM D4294、ASTM D4297又はASTM D3120で決定)を有する。一形態では、当該ベースストックは、III種ベースストック、又は2以上の異なるIII種ベースストックのブレンドである。

40

【0045】

一般的に言って、石油オイルから導かれるIII種ベースストックは、厳しく水素化処理された鉱油である。水素化処理は、ベースストックに水素を反応させて、炭化水素からヘテロ原子を除去し、オレフィン及び芳香族をそれぞれアルカン及びシクロパラフィンに還元し、そして、非常に厳しい水素化処理では、ナフテン系リング構造を非環状のノルマル及びイソアルカン(「パラフィン類」)に開環するように処理することを含む。一形態では、III種ベースストックは、試験方法ASTM D3238-95(2005)、“Standard Test Method for Calculation of Carbon Distribution and Structural Group Analysis of Petroleum Oils by the n-d-M Method”で決定して、少なくとも約70%のパラフィン系炭素含量(%C_p)を有する。他の形態では、III種ベースストック

50

は、少なくとも約 72 % のパラフィン系炭素含量 (% C_p) を有する。他の形態では、I I I 種ベースストックは、少なくとも約 75 % のパラフィン系炭素含量 (% C_p) を有する。他の形態では、I I I 種ベースストックは、少なくとも約 78 % のパラフィン系炭素含量 (% C_p) を有する。他の形態では、I I I 種ベースストックは、少なくとも約 80 % のパラフィン系炭素含量 (% C_p) を有する。他の形態では、I I I 種ベースストックは、少なくとも約 85 % のパラフィン系炭素含量 (% C_p) を有する。

【 0 0 4 6 】

他の形態では、I I I 種ベースストックは、A S T M D 3 2 3 8 - 9 5 (2 0 0 5) で決定してほんの約 25 % (以下) のナフテン系炭素含量 (% C_n) を有する。他の形態では、I I I 種ベースストックは、ほんの約 20 % (以下) のナフテン系炭素含量 (% C_n) を有する。他の形態では、I I I 種ベースストックは、ほんの約 15 % (以下) のナフテン系炭素含量 (% C_n) を有する。他の形態では、I I I 種ベースストックは、ほんの約 10 % (以下) のナフテン系炭素含量 (% C_n) を有する。

【 0 0 4 7 】

I I I 種ベースストックの多くが、例えば、C h e v r o n U C B O ベースストック ; Y u k o n g Y u b a s e ベースストック ; S h e l l X H V I (登録商標) ベースストック ; 及び E x x o n M o b i l E x x s y n (登録商標) ベースストックとして、市販されている。

【 0 0 4 8 】

一形態では、ここで使用する I I I 種ベースストックは、フィッシャー・トロプシュ誘導基油である。用語「フィッシャー・トロプシュ誘導」は、生成物、留分、又はフィードが、フィッシャー・トロプシュプロセスが起源であるか又はフィッシャー・トロプシュプロセスによるいくつかの段階で製造されることを、意味する。例えば、フィッシャー・トロプシュ基油は、フィードがフィッシャー・トロプシュ合成から回収されるロウ状のフィードであるプロセスから製造できる。例えば、以下を参照 : U . S . 特許出願公開Nos. 2 0 0 4 / 0 1 5 9 5 8 2 ; 2 0 0 5 / 0 0 7 7 2 0 8 ; 2 0 0 5 / 0 1 3 3 4 0 7 ; 2 0 0 5 / 0 1 3 3 4 0 9 ; 2 0 0 5 / 0 1 3 9 5 1 3 ; 2 0 0 5 / 0 1 3 9 5 1 4 ; 2 0 0 5 / 0 2 4 1 9 9 0 ; 2 0 0 5 / 0 2 6 1 1 4 5 ; 2 0 0 5 / 0 2 6 1 1 4 6 ; 2 0 0 5 / 0 2 6 1 1 4 7 ; 2 0 0 6 / 0 0 1 6 7 2 1 ; 2 0 0 6 / 0 0 1 6 7 2 4 ; 2 0 0 6 / 0 0 7 6 2 6 7 ; 2 0 0 6 / 0 1 3 2 1 0 ; 2 0 0 6 / 0 2 0 1 8 5 1 ; 2 0 0 6 / 0 2 0 1 8 5 , 及び 2 0 0 6 / 0 2 8 9 3 3 7 ; U . S . 特許Nos. 7, 0 1 8 , 5 2 5 及び 7, 0 8 3 , 7 1 3 及び U . S . 出願番号Nos. 1 1 / 4 0 0 , 5 7 0 ; 1 1 / 5 3 5 , 1 6 5 及び 1 1 / 6 1 3 , 9 3 6 。それらの各々は参照としてここに取り込む。一般的に言って、当該プロセスは、パラフィンを選択的に異性化できる触媒又は二元機能触媒を使用する、完全な又は部分水素化異性化脱ろう工程を含む。水素化異性化脱ろうは、水素化異性化条件下にて異性化ゾーンでロウ状のフィードを水素化異性化触媒と接触させることによって実現される。

【 0 0 4 9 】

フィッシャー・トロプシュ合成生成物は、例えば、商業のSASOL (登録商標) Slurry Phase Fischer-Tropsch技術、商業のSHELL (登録商標) Middle Distillate Synthesis (SMD S) プロセスなどの周知のプロセス、又は非商業のEXXON (登録商標) Advanced Gas Conversion (AGC-21) プロセスによって得ることができる。これらのプロセス及び他のものの詳細は、例えば以下に記載される : W O - A - 9 9 3 4 9 1 7 ; W O - A - 9 9 2 0 7 2 0 ; W O - A - 0 5 1 0 7 9 3 5 ; E P - A - 7 7 6 9 5 9 ; E P - A - 6 6 8 3 4 2 ; U . S . 特許Nos. 4, 9 4 3 , 6 7 2 , 5, 0 5 9 , 2 9 9 ; 5, 7 3 3 , 8 3 9 ; 及び R E 3 9 0 7 3 ; 及び U . S . 特許出願公開No. 2 0 0 5 / 0 2 2 7 8 6 6 。フィッシャー・トロプシュ合成生成物は、1 ~ 約 1 0 0 個の炭素原子、場合によっては 1 0 0 より大きい炭素原子を有する炭化水素を含有でき、典型的にはパラフィン、オレフィン及び含酸素生成物を含む。

【 0 0 5 0 】

I V 種ベースストック、又はポリアルファオレフィン (P A O) は、例えば少なくとも 6 個の炭素原子を含有するアルファオレフィンなどの低分子量アルファオレフィンのオリゴマー化によって典型的に製造される。一形態では、当該アルファオレフィンは、1 0 個の炭素原子を含有するアルファオレフィンである。P A O は、二量体、三量体、四量体などの混合物であり、所望の最終ベースストックの粘度に依存して正確な混合物である。P

A O は、いかなる残りの不飽和を除去するためにオリゴマー化後に典型的に水素化される。

【 0 0 5 1 】

V 種基油は、I 種、I I 種、I I I 種、又は I V 種に含まれない全ての他の基油を含む。

【 0 0 5 2 】

本発明の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物は、

(i) 約 1 0 0 ~ 約 2 5 0 の T B N を有するアルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸の 1 種以上のアルカリ土類金属塩、及び (i i) 1 種以上の高過塩基性アルキル芳香族スルホン酸又はそれらの塩、を含む洗浄剤組成物

を更に含み；ここで、当該アルキル芳香族スルホン酸又はそれらの塩の当該芳香族部位は、ヒドロキシル基を含有しない。

【 0 0 5 3 】

一般的に言って、アルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸の 1 種以上のアルカリ土類金属塩及び 1 種以上の高過塩基性アルキル芳香族スルホン酸又はそれらの塩は、濃縮物として提供され、添加剤の各々において、例えばミネラルオイル、ナフサ、ベンゼン、トルエン又はキシレンなどの実質的に不活性で通常は液体の有機希釈剤の中に組み込まれて添加剤濃縮物を形成する。これらの濃縮物は、普通、そのような希釈剤の約 1 0 % ~ 約 9 0 重量 % 又はそのような希釈剤の約 2 0 % ~ 約 8 0 重量 % を含有し、残りの量は特定の添加剤である、典型的に、1 0 0 で約 4 ~ 約 8 . 5 c S t 及び好ましくは 1 0 0 で約 4 ~ 約 6 c S t の粘度を有するニュートラルオイルが希釈剤として使用されるであろうが、完成潤滑油及び添加剤と相溶性の他の有機液体と同様に、合成油もまた使用できる。

【 0 0 5 4 】

本発明の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物で使用する洗浄剤組成物は、約 1 0 0 ~ 約 2 5 0 の T B N を有するアルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸の 1 種以上のアルカリ土類金属塩を含む。1 つの好ましい形態では、当該アルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸の 1 種以上のアルカリ土類金属塩は、約 1 0 0 ~ 約 2 5 0 の T B N を有するアルキル置換ヒドロキシ安息香酸の 1 種以上のアルカリ土類金属塩である。1 つの好ましい形態では、当該アルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸の 1 種以上のアルカリ土類金属塩は、約 1 0 0 ~ 約 2 5 0 の T B N を有するカルシウムアルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸である。他の好ましい形態では、当該アルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸の 1 種以上のアルカリ土類金属塩は、約 1 0 0 ~ 約 2 5 0 の T B N を有するモノ - アルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸の 1 種以上のアルカリ土類金属塩の主要量を有する。

【 0 0 5 5 】

適切なヒドロキシ芳香族化合物は、単核のモノヒドロキシ及び 1 ~ 4 個及び好ましくは 1 ~ 3 個のヒドロキシル基を有するポリヒドロキシ芳香族炭化水素を含む。適切なヒドロキシ芳香族化合物は、フェノール、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ピロガロール、クレゾールなどを含む。好ましいヒドロキシ芳香族化合物はフェノールである。

【 0 0 5 6 】

アルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸のアルカリ土類金属塩のアルキル置換部位は、約 1 0 ~ 約 8 0 個の炭素原子を有するアルファオレフィンから導くことができる。一形態では、アルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸のアルカリ土類金属塩のアルキル置換部位は、約 1 0 ~ 約 4 0 個の炭素原子を有するアルファオレフィンから導くことができる。一形態では、アルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸のアルカリ土類金属塩のアルキル置換部位は、約 1 2 ~ 約 2 8 個の炭素原子を有するアルファオレフィンから導くことができる。使用される当該オレフィン、は、線状、異性化線状、分岐状又は部分的に分岐した線状でもよい。当該オレフィン、は、線状オレフィンの混合物、異性化線状オレフィンの混合物、分岐状オレフィンの混合物、部分的に分岐した線状オレフィンの混合物又はいかなる前述の混合物でもよい。

【 0 0 5 7 】

一形態では、使用してもよい線状オレフィンの混合物は、分子当り約 12 ~ 約 28 又は約 20 ~ 28 個の炭素原子を有するオレフィンから選択されるノルマルアルファオレフィンの混合物である。一形態では、当該ノルマルアルファオレフィンは、固体又は液体触媒の少なくとも 1 つを使用して異性化される。

【0058】

他の形態では、当該オレフィンは、プロピレン、ブチレン又はそれらの混合物から選択されるモノマーの $C_9 \sim C_{18}$ オリゴマーを含む 1 種以上のオレフィンを含む。一般に、当該 1 種以上のオレフィンは、プロピレン、ブチレン又はそれらの混合物から選択されるモノマーの $C_9 \sim C_{18}$ オリゴマーを主要量含有するであろう。そのようなオレフィンの例は、プロピレン四量体、ブチレン三量体などを含む。当業者が容易に理解するように、他のオレフィンが存在してもよい。例えば、 $C_9 \sim C_{18}$ オリゴマーに加えて使用できる他のオレフィンは、アリアルアルキレン、ブチレン又はイソブチレンオリゴマーなどのプロピレンオリゴマー以外の分岐状オレフィン、環状オレフィン、線状オレフィンなど及びそれらの混合物を含む。適切な線状オレフィンは、1 - ヘキセン、1 - ノネン、1 - デセン、1 - ドデセンなど及びそれらの混合物を含む。特に適切な線状オレフィンは、ワックスクラッキング又はエチレンオリゴメリゼーションなどのプロセスから得ることできる $C_{16} \sim C_{30}$ ノルマルアルファオレフィンなどの高分子量ノルマルアルファオレフィンである。適切な環状オレフィンは、シクロヘキセン、シクロペンテン、シクロオクテンなど及びそれらの混合物を含む。適切な分岐状オレフィンは、ブチレン二量体又は三量体又はより高い分子量のイソブチレンオリゴマーなど及びそれらの混合物を含む。適切なアリアルアルキレンは、スチレン、メチルスチレン、3 - フェニルプロペン、2 - フェニル - 2 - ブテンなど及びそれらの混合物を含む。

【0059】

一形態では、アルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸のアルカリ土類金属塩のアルキル置換部位は、 C_{12} アルキル基及び $C_{20} \sim C_{28}$ 線状オレフィンの混合物を含有できる。

【0060】

一形態では、アルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸のアルカリ土類金属塩のアルキル置換部位は、プロピレンオリゴマーから導かれる分岐状ヒドロカルビルラジカルを少なくとも 50 重量%と混合して $C_{20} \sim C_{28}$ 線状オレフィンを 50 重量%まで含有できる。他の形態では、アルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸のアルカリ土類金属塩のアルキル置換部位は、プロピレンオリゴマーから導かれる分岐状ヒドロカルビルラジカルを少なくとも 15 重量%と混合して $C_{20} \sim C_{28}$ 線状オレフィンを 85 重量%まで含有できる。

【0061】

一形態では、アルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸のアルカリ土類金属塩の中に含有するアルキル基の少なくとも約 75 モル% (例えば、少なくとも約 80 モル%、少なくとも約 85 モル%、少なくとも約 90 モル%、少なくとも約 95 モル%、又は少なくとも約 99 モル%) は、 C_{20} 以上のアルキル基である。他の形態では、アルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸のアルカリ土類金属塩は、アルキル基が少なくとも 75 モル%の C_{20} 以上のノルマルアルファオレフィンを含有するノルマルアルファオレフィンの残留物であるアルキル置換ヒドロキシ安息香酸から導かれるアルキル置換ヒドロキシ安息香酸のアルカリ土類金属塩である。

【0062】

他の形態では、アルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸のアルカリ土類金属塩の中に含有するアルキル基の少なくとも約 50 モル% (例えば、少なくとも約 60 モル%、少なくとも約 70 モル%、少なくとも約 80 モル%、少なくとも約 85 モル%、少なくとも約 90 モル%、少なくとも約 95 モル%、又は少なくとも約 99 モル%) は、約 $C_{14} \sim C_{18}$ である。

【0063】

10

20

30

40

50

得られる約100～約250のTBNを有するアルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸のアルカリ土類金属塩は、オルト及びパラ異性体の混合物であることができる。一形態では、当該生成物は、約1～99%オルト異性体及び99～1%パラ異性体を含有するであろう。他の形態では、当該生成物は、約5～70%オルト及び95～30%パラ異性体を含有するであろう。

【0064】

アルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸のアルカリ土類金属塩は、酸性過塩基化合物（例えば、二酸化炭素）及び塩基源（例えば、石灰）の添加などのプロセスによってアルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸のアルカリ土類金属塩のBNが増加されたものである。

10

【0065】

他の形態では、約100～約250のTBNを有するアルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸の1種以上のアルカリ土類金属塩は、アルキル置換ヒドロキシ安息香酸及びアルキル置換フェノールの混合物を含む。他の形態では、約100～約250のTBNを有するアルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸の1種以上のアルカリ土類金属塩は、アルキル置換フェノール及びアルキル置換ヒドロキシ安息香酸の1種以上の非過塩基性塩と組合せて、アルキル置換フェノールの過塩基性塩及び/又はアルキル置換ヒドロキシ安息香酸の過塩基性塩を含む。

【0066】

他の形態では、約100～約250のTBNを有するアルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸の1種以上のアルカリ土類金属塩は、以下を含むカルボキシレート含有洗浄剤を含む：

20

【0067】

(a) それらの内容の全体を参照としてここに組み込む、例えばU.S.特許出願公開No. 2004/0235686の例1に記載の方法に従って調製される、マルチ界面活性剤未硫化、非炭酸化、非過塩基性、カルボキシレート含有添加剤；及び/又は

【0068】

(b) それらの内容の全体を参照としてここに組み込む、例えばU.S.特許出願公開No. 2007/0027043の例1に記載の方法に従って調製される、過塩基性カルシウムアルキルヒドロキシベンゾエート。

30

【0069】

一般に、約5～約120のTBNを有する船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物中に存在する約100～約250のTBNを有するアルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸の1種以上のアルカリ土類金属塩の量は、船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物の総重量に基づき、活性基準で約0.1wt%～約35wt%の範囲であることができる。一形態では、約20～約100のTBNを有する船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物中に存在する約100～約250のTBNを有するアルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸の1種以上のアルカリ土類金属塩の量は、船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物の総重量に基づき、活性基準で約1wt%～約25wt%の範囲であることができる。一形態では、約20～約60のTBNを有する船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物中に存在する約100～約250のTBNを有するアルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸の1種以上のアルカリ土類金属塩の量は、船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物の総重量に基づき、活性基準で約3wt%～約20wt%の範囲であることができる。一形態では、約30～約50のTBNを有する船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物中に存在する約100～約250のTBNを有するアルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸の1種以上のアルカリ土類金属塩の量は、船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物の総重量に基づき、活性基準で約5wt%～約15wt%の範囲であることができる。

40

【0070】

本発明の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物で使用する洗浄剤組成物は、1種以上の高過塩基性アルキル芳香族スルホン酸又はそれらの塩をも含む。当該アルキル芳香族

50

スルホン酸又はそれらの塩は、芳香族化合物のアルキル化によって得られるアルキル芳香族スルホン酸又はそれらの塩を含む。当該アルキル芳香族化合物は、その後、スルホン化されてアルキル芳香族スルホン酸を形成する。所望により、当該アルキル芳香族スルホン酸は、苛性で中和されることができ、アルカリ又はアルカリ土類金属アルキル芳香族スルホネート化合物を得る。

【0071】

当該アルキル芳香族スルホン酸又はそれらの塩を形成するために、少なくとも1種の芳香族化合物又は芳香族化合物の混合物を使用してもよい。適切な芳香族化合物又は芳香族化合物混合物は、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン又はそれらの混合物などの少なくとも1種の単環式芳香族を含む。1つの好ましい形態では、アルキル芳香族スルホン酸又は塩の少なくとも1種の芳香族部位は、ヒドロキシル基を含有しない。1つの好ましい形態では、アルキル芳香族スルホン酸又は塩化合物の少なくとも1種の芳香族部位はフェノールではない。一形態では、少なくとも1種の芳香族化合物又は芳香族化合物混合物は、トルエンである。

10

【0072】

芳香族化合物の当該少なくとも1種のアルキル芳香族化合物又は混合物は、市販されているか又は業界で周知の方法によって調製してもよい。

【0073】

当該芳香族化合物をアルキル化するために使用するアルキル化剤は、多様な源から導いてもよい。そのような源は、ノルマルアルファオレフィン、線状アルファオレフィン、異性化線状アルファオレフィン、二量化及びオリゴマー化オレフィン、及び、オレフィンメタセシスから導かれるオレフィンを含む。当該オレフィンは、単一の炭素数のオレフィンでもよく、又は、それは、線状オレフィンの混合物、異性化線状オレフィンの混合物、分岐状オレフィンの混合物、部分的に分岐状のオレフィンの混合物、又はいかなる前述のものの混合物でもよい。オレフィンが導かれる他の源は、フィッシャー・トロプシュワックス又は石油のクラッキングを通る。フィッシャー・トロプシュワックスは、クラッキングの前に水素化処理されてもよい。他の商業源は、メタノールからオレフィンを作るプロセス（メタノールクラッカー）、エチレン及び他のオレフィンのオリゴメリゼーション及びパラフィン脱水素などから導かれるオレフィンを含む。

20

【0074】

当該オレフィンは、約8個の炭素原子～約60個の炭素原子の範囲の炭素数を持つオレフィンから選択してもよい。一形態では、約10～約50個の炭素原子の範囲の炭素数を持つオレフィンから選択される。一形態では、当該オレフィンは、約12～約40個の炭素原子の範囲の炭素数を持つオレフィンから選択される。

30

【0075】

他の形態では、当該オレフィン又はオレフィンの混合物は、約8～約60個の炭素原子を含有する異性化アルファオレフィン又は線状アルファオレフィンから選択される。一形態では、オレフィンの混合物は、約10～約50個の炭素原子を含有する異性化アルファオレフィン又は線状アルファオレフィンから選択される。一形態では、オレフィンの混合物は、約12～約40個の炭素原子を含有する異性化オレフィン又は線状アルファオレフィンから選択される。

40

【0076】

アルキル化反応のために使用してもよい線状オレフィンは、分子当たり約8～約60個の炭素原子を有するオレフィンから選択されるノルマルアルファオレフィンの1種又は混合物でもよい。一形態では、当該ノルマルアルファオレフィンは、分子当たり約10～約50個の炭素原子を有するオレフィンから選択される。一形態では、当該ノルマルアルファオレフィンは、分子当たり約12～約40個の炭素原子を有するオレフィンから選択される。

【0077】

一形態では、分岐状オレフィンの混合物は、C₃又はより高級なモノオレフィン（例えば、プロピレンオリゴマー、ブチレンオリゴマー、又はコオリゴマーなど）から導かれて

50

もよいポリオレフィンから選択される。一形態では、分岐状オレフィンの混合物は、プロピレンオリゴマー又はブチレンオリゴマー又はそれらの混合物のいずれかである。

【0078】

一形態では、当該芳香族化合物は、 $C_8 \sim C_{60}$ 炭素原子を含有するノルマルアルファオレフィンの混合物でアルキル化される。一形態では、当該芳香族化合物は、 $C_{10} \sim C_{50}$ 炭素原子を含有するノルマルアルファオレフィンの混合物でアルキル化される。他の形態では、当該芳香族化合物は、 $C_{12} \sim C_{40}$ 炭素原子を含有するノルマルアルファオレフィンの混合物でアルキル化されて、芳香族アルキレートを生ずる。

【0079】

アルキル芳香族スルホン酸又はそれらの塩を作るために使用するノルマルアルファオレフィン10は、市販されているか又は業界で周知の方法によって調製してもよい。

【0080】

一形態では、当該ノルマルアルファオレフィンは、固体又は液体酸触媒を使用して異性化される。固体触媒は、好ましくは、少なくとも1種の金属酸化物及び5.5オングストローム未満の平均孔径を有する。一形態では、固体触媒は、SM-3、MAPO-11、SAPO-11、SSZ-32、ZSM-23、MAPO-39、SAPO-39、ZSM-22又はSSZ-20などの、一次元細孔システムを持つモレキュラーシーブである。異性化に有用な他の可能な酸性固体触媒は、ZSM-35、SUZ-4、NU-23、NU-87及び天然の又は合成フェリエライトを含む。これらのモレキュラーシーブは、業界で周知であり、そして、Rosemarie Szostak's Handbook of Molecular Sieves (New York, Van Nostrand Reinhold, 1992)で議論されており、それらはすべての目的のために参照としてここに組み込む。使用できる液体タイプの異性化触媒は、ペンタカルボニル鉄($Fe(CO)_5$)である。20

【0081】

ノルマルアルファオレフィンの異性化プロセスは、バッチ又は連続モードで実施してもよい。プロセス温度は、約50～約250の範囲でもよい。バッチモードでは、典型的な使用法は、攪拌したオートクレーブ又はガラスフラスコであり、それらは所望の反応温度に加熱してもよい。連続的プロセスは、固定床プロセス中で最も効率的に実施される。固定床プロセスでの空間速度は、約0.1～約10以上重量毎時空間速度の範囲であることができる。30

【0082】

固定床プロセスでは、異性化触媒が反応器に投入され、流れる不活性乾燥ガス又は真空下で少なくとも125の温度で活性化され又は乾燥される。活性化後、異性化触媒の温度が所望の反応温度に調整され、そして、オレフィンの流れが反応器に導入される。部分的に分岐状の異性化オレフィンを含む反応器流出物が回収される。得られる部分的に分岐状の異性化オレフィンは、非異性化オレフィンとは異なるオレフィン分布（すなわち、アルファオレフィン、ベータオレフィン；内部オレフィン、三置換オレフィン、及びビニリデンオレフィン）及び分岐含量を含有し、そして、所望のオレフィン分布及び枝分れ度を得るために条件が選択される。

【0083】

典型的に、アルキル化芳香族化合物は、Bronsted酸触媒、Lewis酸触媒、又は固体酸性触媒を使用して調製してもよい。40

【0084】

Bronsted酸触媒は、塩酸、フッ化水素酸、臭化水素酸、硫酸、過塩素酸、トリフルオロメタンスルホン酸、フルオロスルホン酸、及び硝酸などを含む群から選択してもよい。一形態では、Bronsted酸触媒は、フッ化水素酸である。

【0085】

Lewis酸触媒は、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、三ヨウ化アルミニウム、三フッ化ホウ素、三臭化ホウ素、三ヨウ化ホウ素など含むLewis酸の群から選択してもよい。一形態では、Lewis酸触媒は三塩化アルミニウムである。50

【 0 0 8 6 】

固体酸性触媒は、ゼオライト、酸性白土、及び／又はシリカアルミナを含む群から選択してもよい。望ましい固体触媒は、酸の形態のカチオン交換樹脂、例えば、架橋スルホン酸触媒である。当該触媒は、モレキュラーシープでもよい。適切なモレキュラーシープは、シリカアルミノリン酸塩モレキュラーシープ又は金属シリカアルミノリン酸塩モレキュラーシープであり、そこでは、金属は例えば、鉄、コバルト又はニッケルでもよい。固体酸性触媒の他の適切な例は、U . S . 特許 No . 7 , 1 8 3 , 4 5 2 に開示され、その内容は参照としてここに取り込まれる。

【 0 0 8 7 】

B r o n s t e d 酸触媒は、非活性化になった後（すなわち、触媒が、その触媒活性のすべて又は一部を失った後）、再生利用してもよい。例えばフッ化水素酸などの酸触媒を再生利用するために、業界で周知の方法を使用してもよい。

10

【 0 0 8 8 】

アルキル芳香族を製造するために使用するアルキル化技術は、約 0 ～ 約 3 0 0 の間で操作するバッチ、セミバッチ又は連続的プロセスで利用される固体酸触媒と同様に B r o n s t e d 及び／又は L e w i s 酸を含むであろう。

【 0 0 8 9 】

酸触媒は、連続的プロセスで使用する時、リサイクルしてもよい。酸触媒は、バッチプロセス又は連続的プロセスで使用する時、リサイクル又は再生利用してもよい。

【 0 0 9 0 】

20

一形態では、攪拌が維持されている第一の反応器中で、フッ化水素酸などの B r o n s t e d 酸触媒の存在下に第一の量のオレフィン化合物の混合物と第一の量の少なくとも 1 種の芳香族化合物又は芳香族化合物の混合物を反応させ、それによって第一の反応混合物を製造することによって、アルキル化プロセスが実施される。得られた第一の反応混合物は、オレフィンを芳香族アルキレート（すなわち、第一の反応生成物）に転化するのに十分な時間、アルキル化条件下で第一のアルキル化ゾーン中に保持される。所望の時間後、第一の反応生成物は、アルキル化ゾーンから除去され、第二の反応器に供給され、そこでは、第一の反応生成物は、追加量の少なくとも 1 種の芳香族化合物又は芳香族化合物の混合物及び追加量の酸触媒と反応させ、そして、場合により、追加量のオレフィン化合物の混合物と反応させ、そこでは、攪拌が維持される。第二の反応混合物が、オレフィンを芳香族アルキレート（すなわち、第二の反応生成物）に転化するのに十分な時間、アルキル化条件下に第二のアルキル化ゾーン中で保持される。第二の反応生成物は、液液セパレーターに供給され、炭化水素（すなわち、有機）生成物を酸触媒から分離させる。酸触媒は、閉ループサイクル中の反応器にリサイクルしてもよい。所望のアルキレート生成物から場合によりオレフィン系化合物と過剰の未反応の芳香族化合物とを除去するために、炭化水素生成物は、更に処理される。過剰の芳香族化合物も、反応器にリサイクルしてもよい。

30

【 0 0 9 1 】

他の形態では、直列に位置する 2 個よりも多い反応器中で反応が起こる。第二の反応生成物を液液セパレーターに供給する代わりに、第二の反応生成物は、第三の反応器に供給され、そこでは、第二の反応生成物は、追加量の少なくとも 1 種の芳香族化合物又は芳香族化合物の混合物及び追加量の酸触媒と反応させ、そして、場合により、追加量のオレフィン化合物の混合物と反応させ、そこでは、攪拌が維持される。第三の反応混合物が、オレフィンを芳香族アルキレート（すなわち、第三の反応生成物）に転化するのに十分な時間、アルキル化条件下に第三のアルキル化ゾーン中で保持される。所望のアルキル化芳香族反応生成物を得るのに必要なほど多くの反応器中で反応は起こる。

40

【 0 0 9 2 】

オレフィン化合物に対する B r o n s t e d 酸触媒の合計投入モル比は、組合せた反応器で約 0 . 1 ～ 約 1 である。一形態では、オレフィン化合物に対する B r o n s t e d 酸触媒の投入モル比は、第一の反応器中ではほんの約 0 . 7 ～ 約 1 であり、第二の反応器中

50

では少なくとも約 0.3 ~ 約 1 である。

【0093】

オレフィン化合物に対する芳香族化合物の合計投入モル比は、組合せた反応器で約 7.5 : 1 ~ 約 1 : 1 である。一形態では、オレフィン化合物に対する芳香族化合物の投入モル比は、第一の反応器中では少なくとも約 1.4 : 1 ~ 約 1 : 1 であり、第二の反応器中ではほんの約 6.1 : 1 ~ 約 1 : 1 である。

【0094】

多くのタイプの反応器構成を、反応器ゾーン用に使用してもよい。これらは、バッチ及び連続的攪拌タンク反応器、反応器ライザー構成、沸騰床反応器、及び業界で周知の他の反応器構成を含むが、それらに限定されない。多くのそのような反応器が当業者に公知であってアルキル化反応に適切である。攪拌は、アルキル化反応にとって重大であり、そして、邪魔板を有する又は有しないインペラの回転、静止ミキサー、ライザー中での動的混合、又は業界で周知のいかなる他の攪拌装置によって、提供できる。アルキル化プロセスは、約 0 ~ 約 100 の温度で実施してもよい。当該プロセスは、フィード成分の実質的な部分が液体相中に残るような十分な圧力下を実施される。典型的に、液体相中にフィード及び生成物を維持するのに、0 ~ 150 psig の圧力が満足である。

【0095】

反応器中での滞留時間は、オレフィンの実質的な部分をアルキレート生成物に転化するのに十分な時間である。要求される時間は、約 30 秒 ~ 約 30 分である。アルキル化プロセスの動力学を測定するためにバッチ攪拌タンク反応器を利用して、当業者によって、より正確な滞留時間を決定してもよい。

【0096】

少なくとも 1 種の芳香族化合物又は芳香族化合物とオレフィン化合物との混合物は、反応ゾーン中に別々に投入してもよく、投入前に混合してもよい。1つ、いくつか、又は全ての反応ゾーン中への芳香族化合物及びオレフィン化合物の投入で、単一及び多重反応ゾーンの両方を使用してもよい。反応ゾーンは、同じプロセス条件で維持することの必要がない。アルキル化プロセス用の炭化水素フィードは、芳香族化合物及びオレフィン化合物の混合物を含んでもよく、そこでは、オレフィンに対する芳香族化合物のモル比は、約 0.5 : 1 ~ 約 50 : 1 以上である。オレフィンに対する芳香族化合物のモル比が > 1.0 ~ 1 である場合、過剰量の芳香族化合物が存在する。一形態では、反応速度を増加させるため及び生成物選択性を改善させるために、過剰の芳香族化合物を使用する。過剰の芳香族化合物を使用する時、反応器流出物中の過剰の未反応芳香族は、蒸留などによって分離でき、そして、反応器にリサイクルできる。

【0097】

上記のようにアルキル芳香族生成物が一旦得られると、それは更に反応してアルキル芳香族スルホン酸を形成し、そして、その後対応するスルホネートに中和され得る。アルキル芳香族化合物のスルホン化は、当業者に公知のいかなる方法によって実行してもよい。スルホン化反応は、約 45 ~ 約 75 で維持された連続的流下膜式管状反応器中で典型的に実施される。例えば、アルキル芳香族化合物は、空気希釈した三酸化硫黄と一緒に反応器中に置かれ、それによってアルキルアールスルホン酸を製造する。硫酸、クロロスルホン酸又はスルファミン酸などの他のスルホン化試薬もまた使用してもよい。一形態では、アルキル芳香族化合物は、空気希釈した三酸化硫黄でスルホン化される。三酸化硫黄：アルキレートの投入モル比は、約 0.8 ~ 約 1.1 : 1 に維持される。

【0098】

所望により、アルキル芳香族スルホネートを製造するために、当業者に公知のいかなる方法によって連続的又はバッチプロセスでアルキル芳香族スルホン酸の中和を実施してもよい。典型的に、アルキル芳香族スルホン酸は、アンモニア又はアルカリ土類金属又はアルカリの源で中和され、それによってアルキル芳香族スルホネートを製造する。適切なアルカリ金属の非限定的な例は、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、及びセシウムを含む。一形態では、適切なアルカリ金属は、ナトリウム及びカリウムを含む。他の

形態では、適切なアルカリ金属は、ナトリウムである。適切なアルカリ土類金属の非限定的な例は、カルシウム、バリウム、マグネシウム、又はストロンチウムなどを含む。一形態では、適切なアルカリ土類金属はカルシウムである。一形態では、その源は、例えば水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物などのアルカリ金属塩基である。一形態では、その源は、例えば水酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物などのアルカリ土類金属塩基である。

【 0 0 9 9 】

1 種以上のアルキル芳香族スルホン酸又はそれらの塩は、1 種以上の高過塩基性アルキル芳香族スルホン酸又はそれらの塩である。上で議論したように、過塩基化とは、例えば塩基源（例えば、石灰）及び酸性過塩基化化合物（例えば、二酸化炭素）の添加などのプロセスによってアルキル芳香族スルホン酸又はそれらの塩の T B N が増加されたものである。過塩基化の方法は業界で周知である。1 種以上の高過塩基性アルキル芳香族スルホン酸又はそれらの塩は、2 5 0 より大きい T B N を有するであろう。一形態では、1 種以上の高過塩基性アルキル芳香族スルホン酸又はそれらの塩は、約 2 5 0 ~ 約 5 5 0 の T B N を有するであろう。一形態では、1 種以上の高過塩基性アルキル芳香族スルホン酸又はそれらの塩は、約 2 5 0 ~ 約 5 0 0 の T B N を有するであろう。

【 0 1 0 0 】

一般に、約 5 ~ 約 1 2 0 の T B N を有する船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物中に存在する 1 種以上の高過塩基性アルキル芳香族スルホン酸又はそれらの塩の量は、船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物の総重量に基づき、活性基準で約 0 . 1 w t % ~ 約 3 4 w t % の範囲であることができる。一形態では、約 2 0 ~ 約 1 0 0 の T B N を有する船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物中に存在する 1 種以上の高過塩基性アルキル芳香族スルホン酸又はそれらの塩の量は、船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物の総重量に基づき、活性基準で約 1 w t % ~ 約 3 0 w t % の範囲であることができる。一形態では、約 2 0 ~ 約 6 0 の T B N を有する船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物中に存在する 1 種以上の高過塩基性アルキル芳香族スルホン酸又はそれらの塩の量は、船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物の総重量に基づき、活性基準で約 2 w t % ~ 約 2 4 w t % の範囲であることができる。一形態では、約 3 0 ~ 約 5 0 の T B N を有する船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物中に存在する 1 種以上の高過塩基性アルキル芳香族スルホン酸又はそれらの塩の量は、船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物の総重量に基づき、活性基準で約 5 w t % ~ 約 1 6 w t % の範囲であることができる。

【 0 1 0 1 】

本発明の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物は、1 種以上の高過塩基性アルキル芳香族スルホン酸又はそれらの塩及び約 1 0 0 ~ 約 2 5 0 の T B N を有する前述のアルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸の 1 種以上のアルカリ土類金属塩以外の、従来の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物添加剤もまた含有してもよく、それは、補助機能を付与して、これらの添加剤が分散又は溶解した船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物を与えるためである。例えば、船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物は、酸化防止剤、無灰分散剤、他の洗浄剤、耐摩耗剤、さび止め剤、曇り除去剤、抗乳化剤、金属不活性化剤、摩擦調整剤、流動点降下剤、消泡剤、補助溶媒、パッケージ適合化剤、腐食防止剤、染料、極圧添加剤など及びそれらの混合物と、ブレンドできる。多様な添加剤は公知であり市販されている。これらの添加剤又はそれらの類似の化合物は、普通のブレンド手順によって本発明の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物の調製のために使用できる。

【 0 1 0 2 】

一形態では、本発明の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物は、増粘剤(すなわち、粘度指数向上剤)を本質的に含有しない。

【 0 1 0 3 】

酸化防止剤の例は、アミン系、例えば、ジフェニルアミン、フェニル - アルファ - ナフチル - アミン、N , N - ジ (アルキルフェニル) アミン ; 及びアルキル化フェニレン - ジアミン ; フェノール系、例えば、B H T、立体障害アルキルフェノール、例えば、2 , 6

10

20

30

40

50

- ジ - t e r t - ブチルフェノール、2, 6 - ジ - t e r t - ブチル - p - クレゾール及び2, 6 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - (2 - オクチル - 3 - プロパノイック) フェノールなど ; 及びそれらの混合物を含むが、それらに限定されない。

【 0 1 0 4 】

本発明の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物で使用する無灰分散剤化合物は、使用の間に酸化から生じる不溶性物質を懸濁液中に維持するために一般に使用され、こうして、金属部分上への沈着又は沈殿及びスラッジ凝集を妨げる。また、分散剤は、潤滑油中の大きい汚染物質粒子の成長を妨げることによって潤滑油粘度の変化を低減するように機能してもよい。本発明で使用する分散剤は、船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物で使用するためのいかなる適切な無灰分散剤又は多重無灰分散剤の混合物でもよい。無灰分散剤は、粒子と結びついて分散することが可能な官能基を有するオイル可溶性重合体の炭化水素バックボーンを一般に含む。

10

【 0 1 0 5 】

一形態では、無灰分散剤は、1種以上の塩基性窒素含有無灰分散剤である。窒素含有塩基性無灰(金属フリー)分散剤は、追加の硫酸塩灰分を導入することなしに、それが添加される潤滑油組成物の(ASTM D2896によって測定できるような)BN又は塩基価に寄与する。本発明で有用な塩基性窒素含有無灰分散剤は、以下を含む: ヒドロカルビルスクシンイミド; ヒドロカルビルスクシンアミド; ヒドロカルビル置換コハク酸アシル化剤を段階的に又はアルコール及びアミンの混合物と及び/又はアミノアルコールと反応させることによって形成されたヒドロカルビル置換コハク酸の混合エステル/アミド; ヒドロカルビル - 置換フェノール、ホルムアルデヒド及びポリアミンのマンニッヒ縮合生成物; 及びポリアルキレンポリアミンなどのアミンと高分子量脂肪族又は脂環式ハロゲン化合物との反応によって形成されたアミン分散剤。そのような分散剤の混合物もまた使用できる。

20

【 0 1 0 6 】

無灰分散剤の代表例は、アミン、アルコール、アミド、又は架橋基を介してポリマーバックボーンに付いたエステル極性部位を含むが、それらに限定されない。本発明の無灰分散剤は、例えば、以下から選択してもよい: 油性塩、エステル、アミノエステル、アミド、イミド、及び長鎖炭化水素置換モノ及びジカルボン酸のオキサゾリン又はそれらの無水物; 直接付いたポリアミンを有する長鎖脂肪族炭化水素、長鎖炭化水素のチオカルボキシレート誘導体; 及びポリアルキレンポリアミン及びホルムアルデヒドで長鎖置換フェノールを縮合することによって形成されたマンニッヒ反応生成物。

30

【 0 1 0 7 】

カルボン酸分散剤は、窒素含有化合物(アミンなど)、有機ヒドロキシ化合物(一価及び多価アルコールを含む脂肪族化合物、又はフェノール及びナフトールを含む芳香族化合物など)、及び/又はベーシック無機材料と、少なくとも約34個で好ましくは少なくとも約54個の炭素原子を含むカルボン酸アシル化剤(酸、無水物、エステルなど)の反応生成物である。これらの反応生成物は、イミド、アミド、及びエステルを含む。

【 0 1 0 8 】

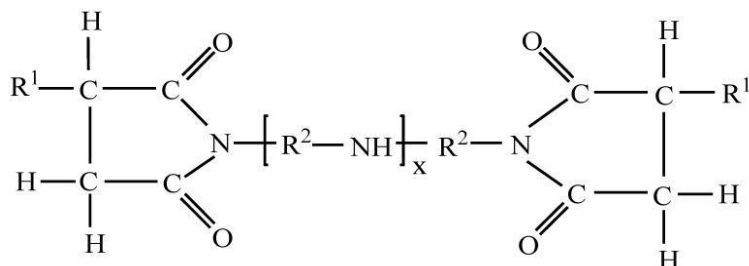
スクシンイミド分散剤は、カルボン酸分散剤のタイプである。それらは、有機ヒドロキシ化合物と、又は窒素原子に付いた少なくとも1個の水素原子を含むアミンと、又は当該ヒドロキシ化合物とアミンの混合物と、ヒドロカルビル置換コハクアシル化剤との反応によって製造される。用語「コハクアシル化剤」(コハク酸アシル化剤)とは、炭化水素置換コハク酸又はコハク酸を製造する化合物を言うが、後者は酸それ自身を包含する。そのような材料は、ヒドロカルビル置換コハク酸、無水物、エステル(半エステルを含む)及びハロゲン化合物を典型的に含む。

40

【 0 1 0 9 】

コハクベース分散剤(コハク酸系分散剤)は、各種の化学構造を有する。コハクベース分散剤の1つのクラスは、以下の式によって表わされてもよい:

【化 1】



ここでそれぞれの R^1 は、独立に、ポリオレフィン誘導基などのヒドロカルビル基である。典型的に、当該ヒドロカルビル基は、ポリイソブチル基などのアルキル基である。別の方法で表現すると、 R^1 基は、約 40 ~ 約 500 個の炭素原子を含有でき、及びこれらの原子は脂肪族の形で存在してもよい。 R^2 はアルキレン基であり、一般にエチレン (C_2H_4) 基である。スクシンイミド分散剤の例は、例えば、U.S. 特許 Nos. 3, 172, 892, 4, 234, 435 及び 6, 165, 235 に記載のものを含む。

【0110】

置換基が誘導されるポリアルケンは、典型的に、普通は 2 ~ 6 個の炭素原子であるが 2 ~ 約 16 個の炭素原子の重合性オレフィンモノマーのホモポリマー及びインターポリマー（共重合体）である。コハクアシル化剤と反応してカルボン酸分散剤組成物を形成するアミンは、モノアミン又はポリアミンであることができる。

【0111】

スクシンイミド分散剤は、アミド機能性が、アミン塩、アミド、イミダゾリンだけでなくそれらの混合物の形でよいけれども、普通は大部分イミド機能性の形で窒素を含有するので、それ自体に言及する。スクシンイミド分散剤を調製するために、一つ以上のコハク酸製造化合物及び一つ以上のアミンが加熱され、そして、場合により実質的に不活性な有機液体溶媒 / 希釈剤の存在下に、典型的に水が除去される。反応温度は、約 80 から、典型的に約 100 ~ 約 300 の間である生成物又は混合物の分解温度までの範囲であることができる。本発明のスクシンイミド分散剤を調製する手順の追加の詳細及び例は、例えば、U.S. 特許 Nos. 3, 172, 892, 3, 219, 666, 3, 272, 746, 4, 234, 435, 6, 165, 235 及び 6, 440, 905 に記載されたものを含む。

【0112】

適切な無灰分散剤は、好ましくはポリアルキレンポリアミンである、比較的高い分子量の脂肪族ハロゲン化合物及びアミンの反応生成物である、アミン分散剤もまた含んでもよい。そのようなアミン分散剤の例は、例えば、U.S. 特許 Nos. 3, 275, 554, 3, 438, 757, 3, 454, 555 及び 3, 565, 804 に記載のものを含む。

【0113】

適切な無灰分散剤は、アルデヒド（特にホルムアルデヒド）及びアミン（特にポリアルキレンポリアミン）とアルキル基が少なくとも約 30 個の炭素原子を含有するアルキルフェノールの反応生成物である、「マンニヒ分散剤」を更に含んでもよい。そのような分散剤の例は、例えば、U.S. 特許 Nos. 3, 036, 003, 3, 586, 629, 3, 591, 598 及び 3, 980, 569 に記載のものを含む。

【0114】

適切な無灰分散剤は、例えば、U.S. 特許 Nos. 4, 612, 132 及び 4, 746, 446 に開示のボレート又はエチレンカーボネイトを含む後処理プロセスだけでなく他の後処理プロセスなど、後処理スクシンイミドなどの後処理無灰分散剤でもよい。当該カーボネイト処理アルケニルスクシンイミドは、約 450 ~ 約 3000、好ましくは約 900 ~ 約 2500、より好ましくは約 1300 ~ 約 2400、及び最も好ましくは約 2000 ~ 約 2400 の分子量だけでなくこれらの分子量の混合物を有するポリブテンから導

10

20

30

40

50

かれたポリブテンスクシンイミドである。好ましくは、それは、内容が参照としてここに
取り込まれる U . S . 特許 No . 5 , 7 1 6 , 9 1 2 に開示されたものなどの、ポリアミ
ン、及びオレフィン及び不飽和酸性試薬の不飽和酸性試薬コポリマー、ポリブテンコハク
酸誘導体の混合物を、反応条件下に反応させることによって、調製される。

【 0 1 1 5 】

適切な無灰分散剤は、極性置換を含有するモノマーと、デシルメタクリレート、ビニル
デシルエーテル及び高分子量オレフィンなどの油溶化モノマーのインターポリマーである
、重合体でもよい。重合体分散剤の例は、例えば、U . S . 特許 Nos . 3 , 3 2 9 , 6
5 8 ; 3 , 4 4 9 , 2 5 0 及び 3 , 6 6 6 , 7 3 0 に記載のものを含む。

【 0 1 1 6 】

本発明 1 つの好ましい形態では、船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物で使用され
る無灰分散剤は、数平均分子量約 7 0 0 ~ 約 2 3 0 0 を有するポリイソブテニル基から導
かれるビス - スクシンイミドである。本発明の潤滑油組成物で使用される分散剤は、好ま
しくは、非重合体（例えば、モノ - 又はビス - スクシンイミド）である。

【 0 1 1 7 】

金属含有又は灰形成洗浄剤は、沈殿物を低減又は除去する洗浄剤として及び酸中和剤又
はさび止め剤として、両方機能し、それによって摩耗及び腐食を低減してエンジン寿命を
伸ばす。洗浄剤は、長い疎水性テールを持つ極性ヘッドを一般に含む。極性ヘッドは、酸
性有機化合物の金属塩を含む。当該塩は、正塩又は中性塩と普通記載されるように実質的
に化学量論量の金属を含有してもよく、そして、0 ~ 約 8 0 の (A S T M D 2 8 9 6 に
よって測定できるような) T B N 又は全アルカリ価を典型的に有するであろう。過剰の金
属化合物（例えば、酸化物又は水酸化物）を酸性ガス（例えば、二酸化炭素）と反応させ
ることによって、大量の金属塩基を組み込んでよい。得られる過塩基性洗浄剤は、金属
塩基（例えば、カーボネイト）ミセルの外層として中和された洗浄剤を含む。そのような
過塩基性洗浄剤は、T B N 約 5 0 以上、又は T B N 約 1 0 0 以上、又は T B N 約 2 0 0 以
上、又は T B N 約 2 5 0 ~ 約 4 5 0 以上を有してもよい。

【 0 1 1 8 】

本発明の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物中に含むことができる他の金属洗浄
剤の代表例は、フェネート、脂肪族スルホネート、ホスホネート、及びホスフィネートを
含む。市販の生成物は、中性又は過塩基性として一般に言及される。過塩基性金属洗浄剤
は、炭化水素、洗剤酸、例えば：スルホン酸、カルボキシレートなど、金属オキシド又は
水酸化物（例えばカルシウムオキシド又はカルシウム水酸化物）及びキシレン、メタノー
ル及び水などのプロモーターの混合物をカーボネイト化することによって一般に製造され
る。例えば、過塩基性カルシウムスルホネートを調製するために、炭酸化において、カル
シウムオキシド又は水酸化物は、ガス状二酸化炭素と反応してカルシウムカーボネイトを
形成する。スルホン酸は過剰の CaO 又は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ で中和されてスルホネートを形成
する。

【 0 1 1 9 】

過塩基性洗浄剤は、低過塩基性、例えば約 1 0 0 未満の B N を有する過塩基性塩、でも
よい。一形態では、低過塩基性塩の B N は、約 5 ~ 約 5 0 でもよい。別の形態では、低過
塩基性塩の B N は、約 1 0 ~ 約 3 0 でもよい。更に別の形態では、低過塩基性塩の B N は
、約 1 5 ~ 約 2 0 でもよい。

【 0 1 2 0 】

過塩基性洗浄剤は、中過塩基性、例えば約 1 0 0 ~ 約 2 5 0 の B N を有する過塩基性塩
、でもよい。一形態では、中過塩基性塩の B N は、約 1 0 0 ~ 約 2 0 0 でもよい。別の形
態では、中過塩基性塩の B N は、約 1 2 5 ~ 約 1 7 5 でもよい。

【 0 1 2 1 】

過塩基性洗浄剤は、高過塩基性、例えば 2 5 0 を超える B N を有する過塩基性塩、でも
よい。一形態では、高過塩基性塩の B N は、約 2 5 0 ~ 約 5 5 0 でもよい。

【 0 1 2 2 】

10

20

30

40

50

錆止め剤の例は、以下を含むがそれらに限定されない：非イオン系ポリオキシアルキレン物質、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンソルビトールモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビトールモノオレエート、及びポリエチレングリコールモノオレエート；ステアリン酸及び他の脂肪酸；ジカルボン酸；金属セッケン；脂肪酸アミン塩；重質スルホン酸の金属塩；多価アルコールの部分カルボン酸エステル；リンエステル；（短鎖）アルケニルコハク酸；それらの部分エステル及びそれらの窒素含有誘導体；合成アルカリールスルホネート、例えば、金属ジノニルナフタレンスルホネート；など及びそれらの混合物

10

【 0 1 2 3 】

摩擦調整剤の例は、以下を含むがそれらに限定されない：アルコキシル化脂肪アミン；ホウ素化脂肪エポキシド；脂肪ホスファイト、脂肪エポキシド、脂肪アミン、ホウ素化アルコキシル化脂肪アミン、脂肪酸の金属塩、脂肪酸アミド、グリセロールエステル、ホウ素化グリセロールエステル；及び脂肪イミダゾリン（U.S.特許No. 6, 372, 696に開示されているようなもの、その内容は参照としてここに取り込まれる）；アンモニア及びアルカノールアミン、例えば、モノ又はジアルカノールアミンなど及びそれらの混合物から成る群から選択される窒素含有化合物及び $C_4 \sim C_{75}$ 、好ましくは $C_6 \sim C_{24}$ 、及び最も好ましくは $C_6 \sim C_{20}$ 脂肪酸エステルの反応生成物から得られる摩擦調整剤。

20

【 0 1 2 4 】

耐摩耗剤の例は、以下を含むがそれらに限定されない：亜鉛ジアルキルジチオホスフェート及び亜鉛ジアリールジチオホスフェート、例えば、Lubrication Science 4-2 January 1992に見られるBorn et al. entitled "Relationship between Chemical Structure and Effectiveness of Some Metallic Dialkyl- and Diaryl-dithiophosphates in Different Lubricated Mechanisms"の文献に記載のもの、例えばpages 97-100を参照；アリールホスフェート及びホスファイト、硫黄含有エステル、ホスホ硫黄化合物、金属又は無灰ジチオカルバメート、キサントート、アルキルスルフィドなど及びそれらの混合物。

30

【 0 1 2 5 】

消泡剤の例は、以下を含むがそれらに限定されない：アルキルメタクリレートのポリマー；ジメチルシリコーンのポリマーなど及びそれらの混合物。

【 0 1 2 6 】

流動点降下剤の例は、以下を含むがそれらに限定されない：ポリメタクリレート、アルキルアクリレートポリマー、アルキルメタクリレートポリマー、ジ（テトラ - パラフィンフェノール）フタレート、テトラ - パラフィンフェノールの縮合物、ナフタレンと塩素化パラフィンの縮合物及びそれらの組合せ。一形態では、流動点降下剤は、エチレン - ビニルアセテートコポリマー、塩素化パラフィン及びフェノールの縮合物、ポリアルキルスチレンなど及びそれらの組合せを含む。流動点降下剤の量は、約0.01wt%～約10wt%で変化し得る。

40

【 0 1 2 7 】

抗乳化剤の例は、以下を含むがそれらに限定されない：陰イオン界面活性剤（例えば、アルキル - ナフタレンスルホネート、アルキルベンゼンスルホネートなど）、非イオン系アルコキシル化アルキルフェノール樹脂、アルキレンオキシドのポリマー（例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシド、プロピレンオキシドなどのブロックコポリマー）、油性酸のエステル、ポリオキシエチレンソルビタンエステルなど及びそれらの組合せ。抗乳化剤の量は、約0.01wt%～約10wt%で変化し得る。

【 0 1 2 8 】

腐食抑制剤の例は、以下を含むがそれらに限定されない：ドデシルコハク酸の半エステ

50

ル又はアミド、ホスフェートエステル、チオホスフェート、アルキルイミダゾリン、サルコシンなど及びそれらの組合せ。腐食抑制剤の量は、約 0.01 wt % ~ 約 0.5 wt % で変化し得る。

【0129】

極圧添加剤の例は、以下を含むがそれらに限定されない：硫化動物又は植物油脂、硫化動物又は植物脂肪酸エステル、リンの三価又は五価の酸の十分に又は部分的にエステル化されたエステル、硫化オレフィン、ジヒドロカルビルポリスルフィド、硫化 Die ls - A l d e r 付加物、硫化ジシクロペンタジエン、モノ不飽和オレフィン及び脂肪酸エステルの硫化又は共硫化混合物、脂肪酸、脂肪酸エステル及びアルファオレフィンの共硫化ブレンド、機能的に置換されたジヒドロカルビルポリスルフィド、チア - アルデヒド、チア - ケトン、エピチオ化合物、硫黄含有アセタール誘導体、テルペン及び非環式オレフィンの共硫化ブレンド、及びポリスルフィドオレフィン生成物、リン酸エステル又はチオリン酸エステルのアミン塩など及びそれらの組合せ。極圧添加剤の量は、約 0.01 wt % ~ 約 5 wt % で変化し得る。

【0130】

使用する時の前記添加剤のそれぞれは、潤滑油に所望の特性を与えるのに機能的に有効な量で使用される。こうして、例えば、もしも添加剤が摩擦調整剤なら、この摩擦調整剤の機能的に有効な量は、潤滑油に所望の摩擦変性（調整）特性を与えるのに十分な量であろう。一般に、使用する時、それらの添加剤のそれぞれの濃度は、潤滑油組成物の合計重量に基づき、約 0.001 wt % ~ 約 20 wt %、一形態では約 0.01 wt % ~ 約 10 wt % の範囲である。

【0131】

さらに、前述の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物添加剤は、上記のように、添加剤パッケージ又は濃縮物として提供してもよく、そこでは、添加剤は、実質的に不活性で通常は液体の有機希釈剤中に組込まれている。添加剤パッケージは、潤滑粘度の油の必要量との直接の組合せを促進する所望の量及び比率で、上記したような一つ以上の多種の添加剤を典型的に含有するであろう。

【0132】

一形態では、本発明の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物は、未硫化テトラプロペニルフェノール化合物及びその未硫化金属塩、例えば T P P 及びそのカルシウム塩、が実質的にない（実質的にフリー）。ここで使用する用語「実質的にフリー」（実質的にない、実質的に含まない）とは、未硫化テトラプロペニルフェノール及びその未硫化金属塩が、もし含まれているとしても、船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物中に例えば約 1.5 wt % 未満のように比較的低いレベルを意味する。他の形態では、用語「実質的にフリー」は、船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物中の約 1 wt % 未満である。他の形態では、用語「実質的にフリー」は、約 0.3 wt % 未満である。他の形態では、用語「実質的にフリー」は、約 0.1 wt % 未満である。他の形態では、用語「実質的にフリー」は、約 0.0001 ~ 約 0.3 wt % である。

【0133】

一形態では、本発明の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物は、例えば亜鉛ジチオホスフェートなどのいかなる亜鉛化合物及び／又は分散剤が実質的にフリーか又はフリーである。ここで使用する用語「実質的にフリー」（実質的にない、実質的に含まない）とは、当該分散剤及び／又は亜鉛化合物のそれぞれが、もし含まれているとしても、船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物中に例えば約 0.5 wt % 未満のそれぞれの分散剤及び／又は亜鉛化合物のように比較的低いレベルを意味する。他の形態では、用語「実質的にフリー」は、船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物中の約 0.1 wt % 未満のそれぞれの分散剤及び／又は亜鉛化合物である。他の形態では、用語「実質的にフリー」は、船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物中の約 0.01 wt % 未満のそれぞれの分散剤及び／又は亜鉛化合物である。

【0134】

以下の非限定的な例は、本発明の例示である。

【0135】

高温洗浄力及び熱安定性船舶用潤滑油の程度は、以下に記載のようなKomatsuホットチューブ（“KHT”）試験を用いて以下のそれぞれの例で、評価した。それぞれの例の結果を表1で述べる。

【0136】

Komatsuホットチューブ（KHT）試験

【0137】

Komatsuホットチューブ試験は、潤滑油の洗浄力及び熱及び酸化安定性を測定する潤滑工業ベンチ試験である。洗浄力及び熱及び酸化安定性は、潤滑油の満足な全体性能に必須であるとして産業界で一般に承認されている性能領域である。試験の間、ある温度にセットされたオープンの内部に置かれたガラス管を通して上方に、指定の量の試験オイルをポンプ輸送する。オイルがガラス管に入る前に、オイル流れ中に空気が導入され、そして、オイルと一緒に上へ流れる。船舶用シリンダー潤滑油の評価は、300～330の間の温度で実施された。ガラス試験管上に堆積（沈着）したラッカーの量を、1.0（非常にブラック）～10.0（完全にクリーン）の評価スケール範囲と比較することによって、試験結果を決定する。結果は、0.5の倍数で報告する。ガラス管が堆積物で完全にブロックされる場合、試験結果は、「ブロック」（閉そく）と記録する。閉そくは、1.0という結果よりも小さい堆積であり、そこでは、ラッカーが非常に厚く暗いが、しかし、使用可能なオイルとしては完全に不満足な速度だが依然として流体が流れる。

【0138】

実施例の船舶用ディーゼルエンジン潤滑油組成物を処方する上で、以下の成分を下記のように使用する。

【0139】

Chevron 600R：II種ベースの潤滑油は、Chevron Products Company (San Ramon, CA.)から入手できるChevron 600Rベースストックであった。

【0140】

ExxonMobil CORE（登録商標）150N：I種ベースの潤滑油は、ExxonMobil (Irving, TX.)から入手できるExxonMobil CORE（登録商標）150Nベースストックであった。

【0141】

ExxonMobil CORE（登録商標）2500BS：I種ベースの潤滑油は、ExxonMobil (Irving, TX.)から入手できるExxonMobil CORE（登録商標）2500BSベースストックであった。

【0142】

表1の実施例で使用した洗浄剤は、以下に記載される。

【0143】

洗浄剤A：その後の過塩基化工程がない、US特許出願2007/0027043の例1に記載の方法に従って調製した、 C_{20} ～ C_{28} 線状オレフィンから導かれるアルキル置換基を有する、ニュートラル（非過塩基性）カルシウムアルキルヒドロキシベンゾエート添加剤のオイル濃縮物。この添加剤濃縮物は、2.17wt%のCa及び約43.0wt%の希釈剤オイルを含有し、そして、61のTBNを有した。活性基準で、この添加剤（希釈剤オイル不存在）のTBNは107である。

【0144】

洗浄剤B：プロピレン四量体から導かれる過塩基性硫化カルシウムフェネートのオイル濃縮物。この添加剤は、9.6wt%のCa及び約31.4wt%の希釈剤オイルを含有し、そして、260のTBNを有した。

【0145】

洗浄剤C：US特許出願2004/0235686の例1に記載の方法に従って調製した、50wt%の分岐状ヒドロカルビルラジカルプロピレン四量体及び約50wt%のC

10

20

30

40

50

$C_{20} \sim C_{28}$ 線状オレフィンから導かれるアルキル置換基を有する、未硫化で非過塩基性アルキルヒドロキシベンゾエート含有フェノール蒸留添加剤のオイル濃縮物。この添加剤は、5.00 wt %のCa及び約33.0 wt %の希釈剤オイルを含有し、そして、140のTBNを有した。活性基準で、この添加剤（希釈剤オイル不存在）のTBNは210である。

【0146】

洗浄剤D：US特許出願2007/0027043の例1に記載の方法に従って調製された、 $C_{20} \sim C_{28}$ 線状オレフィンから導かれるアルキル置換基を有する、過塩基性カルシウムアルキルヒドロキシベンゾエート添加剤のオイル濃縮物。この添加剤は、5.35 wt %のCa及び約35.0 wt %の希釈剤オイルを含有し、そして、150のTBNを有した。活性基準で、この添加剤（希釈剤オイル不存在）のTBNは230である。

10

【0147】

洗浄剤E：US特許出願2007/0027043の例1に記載の方法に従って調製された、 $C_{20} \sim C_{28}$ 線状オレフィンから導かれるアルキル置換基を有する、過塩基性カルシウムアルキルヒドロキシベンゾエート添加剤のオイル濃縮物。この添加剤は、12.5 wt %のCa及び約33.0 wt %の希釈剤オイルを含有し、そして、350のTBNを有した。活性基準で、この添加剤（希釈剤オイル不存在）のTBNは522である。

【0148】

洗浄剤F：アルキル基が $C_{20} \sim C_{24}$ 線状アルファオレフィンから導かれる、過塩基性カルシウムアルキルトルエンシルホネート洗浄剤のオイル濃縮物。この添加剤濃縮物は、16.1 wt %のCa及び約38.7 wt %の希釈剤オイルを含有し、そして、420のTBNを有した。活性基準で、この添加剤（希釈剤オイル不存在）のTBNは685である。

20

【0149】

例1 - 3及び比較例A - J

例1 - 3及び比較例A - Jの船舶用ディーゼルエンジン潤滑油組成物を、表1中の以下に述べるように調製した。それぞれの船舶用ディーゼルエンジン潤滑油組成物は、40 mg KOH / gのTBN及び14.5 cSt @ 100°Cの運動粘度を有する、SAE40粘度等級であった。例1 - 3及び比較例A - Jの船舶用ディーゼルエンジン潤滑油組成物は、主要量のII種ベースストック及び少量のI種ベースストック、表1で定義されるような洗浄剤組成物、及び0.04 wt %の抑泡剤を使用して処方した。比較例Dは、約31.7 wt %の希釈剤オイルを有する、重ポリアミン（HPA）/ジエチレントリアミン（DETA）及び1000 MWポリイソブチレン無水コハク酸（PIBSA）から導かれるビススクシンイミド分散剤のオイル濃縮物を0.57 wt %更に含んだ。

30

【表 1】

表1

例	1	2	3	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
<u>成分</u>													
Chevron 600 RLOP, wt%	83.60	80.02	80.18	84.34	80.82	78.33	84.03	82.71	78.16	78.0	72.23	81.16	72.69
Esso 150 ニュートラル, wt%	2.23	-	-	-	-	-	-	1.78	-	-	8.95	0.95	5.18
Esso Core 2500 フライトストック, wt%	-	6.74	3.12	-	9.72	10.43	2.81	-	7.26	3.74	-	-	-
洗浄剤 A, wt%	-	-	8.42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8.42
洗浄剤 B, wt%	-	-	-	15.62	-	-	7.81	-	-	-	11.71	11.71	13.67
洗浄剤 C, wt %	7.07	-	-	-	-	-	-	7.07	-	-	7.07	-	-
洗浄剤 D, wt%	-	6.14	-	-	-	-	-	-	6.14	-	-	6.14	-
洗浄剤 E, wt%	-	-	-	-	-	11.20	-	8.40	8.40	9.80	-	-	-
洗浄剤 F, wt%	7.06	7.06	8.24	-	9.42	-	4.71	-	-	-	-	-	-
抑泡剤	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
<u>試験結果</u>													
KHT @ 300 C 評価	9.0	9.5	9.5	7.5	9.0	4.0	8.5	8.0	6.5	7.0	9.0	8.0	7.5
KHT @ 310 C 評価	9.0	8.5	9.0	5.0	2.5	2.5	6.5	4.5	4.5	5.5	6.0	5.5	6.5
KHT @ 315C 評価	8.5	8.0	8.5	4.5	7.0	7.0	7.0	4.0	4.0	4.5	6.0	4.5	5.5
KHT @ 320 C 評価	7.0	7.0	7.0	4.0	NA	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	4.5	7.0	7.0
KHT @ 325 C 評価	NA	NA	NA	7.0	NA	NA	NA	NA	NA	NA	4.5	NA	NA
KHT @ 330 C 評価	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	7.0	NA	NA

【 0 1 5 0 】

表 1 で述べる結果は、例 1 - 3 の船舶用ディーゼル潤滑油組成物が、比較例 A - J の船舶用ディーゼル潤滑油組成物よりも驚くべき優れた洗浄力特性を示したことを、示す。このことは、高温範囲にわたって維持された高い K H T 値によって例証され、そのことは、

10

20

30

40

50

例 1 - 3 の船舶用ディーゼル潤滑油組成物が、チューブを汚す潤滑油酸化物や分解生成物をほとんど製造しない点で、ホットチューブ試験での卓越した洗浄力及び熱安定性を示すことを、示す。

【 0 1 5 1 】

ここに開示の形態に多種の修正をしてもよいことは理解されよう。したがって、上記の記述は、限定して解釈されるべきではなく、好ましい形態の単なる例示である。例えば、本発明を実施するためのベストモードとして実施されそして上記に記載された機能は、例示目的のみである。この発明の範囲及び本質から離れることなしに、他の配置及び方法を当業者が実施してもよい。更に、当業者は、添付の特許請求の範囲の本質及び範囲内で他の修正を想定するであろう。

10

本発明に関連して、以下の内容を更に開示する。

[1]

(a) 主要量の 1 種以上の I I 種ベースストック、及び

(b) (i) 約 1 0 0 ~ 約 2 5 0 の全アルカリ価 (T B N) を有するアルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸の 1 種以上のアルカリ土類金属塩、及び (i i) 1 種以上の高過塩基性アルキル芳香族スルホン酸又はそれらの塩、を含む洗浄剤組成物；

を含む船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物であって、

ここで、当該アルキル芳香族スルホン酸又はそれらの塩の芳香族部位は、ヒドロキシル基を含有せず；そして、当該船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物が約 5 ~ 約 1 2 0 の T B N を有する、前記組成物。

20

[2]

約 2 0 ~ 約 6 0 の T B N を有する、 [1] に記載の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物。

[3]

約 3 0 ~ 約 5 0 の T B N を有する、 [1] に記載の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物。

[4]

アルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸の 1 種以上のアルカリ土類金属塩が、アルキル置換ヒドロキシベンゾイックカルボン酸の 1 種以上のアルカリ土類金属塩である、 [1] ~ [3] のいずれかに記載の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物。

30

[5]

アルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸の 1 種以上のアルカリ土類金属塩が、アルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸の 1 種以上のカルシウム塩である、 [1] ~ [3] のいずれかに記載の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物。

[6]

アルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸の 1 種以上のアルカリ土類金属塩が、アルキル置換ヒドロキシベンゾイックカルボン酸の 1 種以上のカルシウム塩である、 [1] ~ [3] のいずれかに記載の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物。

[7]

アルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸のアルカリ土類金属塩のアルキル置換部位が、 $C_{10} \sim C_{40}$ アルキル基である、 [1] ~ [3] のいずれかに記載の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物。

40

[8]

アルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸のアルカリ土類金属塩のアルキル置換部位が、 $C_{12} \sim C_{28}$ アルキル基である、 [1] ~ [3] のいずれかに記載の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物。

[9]

アルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸のアルカリ土類金属塩のアルキル置換部位が、 $C_{20} \sim C_{28}$ アルキル基である、 [1] ~ [3] のいずれかに記載の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物。

50

[1 0]

1 種以上の高過塩基性アルキル芳香族スルホン酸又はそれらの塩が、1 種以上の高過塩基性アルカリ土類金属アルキル芳香族スルホネートである、[1] ~ [9] のいずれかに記載の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物。

[1 1]

1 種以上の高過塩基性アルキル芳香族スルホン酸又はそれらの塩が、1 種以上の高過塩基性カルシウムアルキル芳香族スルホネートである、[1] ~ [9] のいずれかに記載の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物。

[1 2]

1 種以上の高過塩基性アルキル芳香族スルホネートが、2 5 0 より大きい T B N を有する、[1] ~ [1 1] のいずれかに記載の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物。

10

[1 3]

以下を含む、[1] ~ [1 2] のいずれかに記載の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物：

船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物の総重量に基づき、約 1 0 0 ~ 約 2 5 0 の T B N を有するアルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸の 1 種以上のアルカリ土類金属塩を活性基準で約 0 . 1 ~ 約 3 5 w t % ; 及び

船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物の総重量に基づき、1 種以上の高過塩基性アルキル芳香族スルホン酸又はそれらの塩を活性基準で約 0 . 1 ~ 約 3 4 w t % 。

[1 4]

20

酸化防止剤、無灰分散剤、洗浄剤、さび止め剤、曇り除去剤、抗乳化剤、金属不活性化剤、摩擦調整剤、流動点降下剤、消泡剤、補助溶媒、パッケージ適合化剤、腐食防止剤、染料、極圧添加剤及びそれらの混合物から成る群から選択される 1 種以上の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物添加剤を更に含む、[1] ~ [1 3] のいずれかに記載の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物。

[1 5]

改善された高温洗浄力を有する船舶用ディーゼルシリンダー潤滑剤組成物で、船舶用 2 行程サイクルクロスヘッドディーゼルエンジンを潤滑する方法であって、[1] ~ [1 4] のいずれかに記載の船舶用ディーゼルシリンダー潤滑油組成物で当該エンジンを操作することを含む、前記方法。

30

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
C 1 0 N	20/00	(2006.01)	C 1 0 N	20:00 Z
C 1 0 N	30/04	(2006.01)	C 1 0 N	30:04
C 1 0 N	30/08	(2006.01)	C 1 0 N	30:08
C 1 0 N	40/25	(2006.01)	C 1 0 N	40:25
C 1 0 N	40/26	(2006.01)	C 1 0 N	40:26

審査官 菅野 芳男

- (56)参考文献 特表 2 0 1 4 - 5 1 0 1 8 8 (J P , A)
 特開 2 0 1 0 - 1 7 4 0 9 2 (J P , A)
 特開平 1 1 - 0 8 0 7 7 1 (J P , A)
 特開 2 0 1 0 - 0 6 5 2 2 6 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
- | | |
|---------|-------------|
| C 1 0 M | 1 5 9 / 2 2 |
| C 1 0 M | 1 0 1 / 0 2 |
| C 1 0 M | 1 5 9 / 2 4 |
| C 1 0 M | 1 6 9 / 0 4 |
| C 1 0 N | 1 0 / 0 4 |
| C 1 0 N | 2 0 / 0 0 |
| C 1 0 N | 3 0 / 0 4 |
| C 1 0 N | 3 0 / 0 8 |
| C 1 0 N | 4 0 / 2 5 |
| C 1 0 N | 4 0 / 2 6 |