

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】令和2年7月16日(2020.7.16)

【公開番号】特開2017-218588(P2017-218588A)

【公開日】平成29年12月14日(2017.12.14)

【年通号数】公開・登録公報2017-048

【出願番号】特願2017-110110(P2017-110110)

【国際特許分類】

C 1 0 M 169/04 (2006.01)

C 1 0 M 159/22 (2006.01)

C 1 0 M 145/26 (2006.01)

C 1 0 M 129/44 (2006.01)

C 1 0 M 129/76 (2006.01)

C 1 0 N 10/04 (2006.01)

C 1 0 N 20/00 (2006.01)

C 1 0 N 20/04 (2006.01)

C 1 0 N 30/00 (2006.01)

C 1 0 N 40/25 (2006.01)

【F I】

C 1 0 M 169/04

C 1 0 M 159/22

C 1 0 M 145/26

C 1 0 M 129/44

C 1 0 M 129/76

C 1 0 N 10:04

C 1 0 N 20:00 Z

C 1 0 N 20:04

C 1 0 N 30:00 Z

C 1 0 N 40:25

【手続補正書】

【提出日】令和2年5月29日(2020.5.29)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

内燃機関用の自動車クランクケース潤滑油組成物であって、

(i) 50質量%を超える潤滑粘度を持つオイル；

(ii) 50質量%以下の、少なくとも1種の過塩基化金属洗浄剤、好ましくは過塩基化金属ヒドロキシベンゾエート洗浄剤；

(iii) 50質量%以下の、ヒドロキシカルボン酸から誘導される少なくとも1つのブロックAおよびポリアルキレングリコールの残基である少なくとも一つのポリアルキレンブロックBを持つ、オイル-溶解性のブロックまたはグラフトコポリマー；および

(iv) 場合により、分散剤、酸化防止剤および/または摩耗防止剤から選択される、少なくとも1種の更なる添加剤、

を含み、またはこれらを混合することにより製造され、

0.10質量%未満、好ましくは0.05質量%未満、より好ましくは0.01質量%未満の、 $C_5 \sim C_{30}$ カルボン酸のモノエステルであり、かつ窒素を含まない摩擦調整剤を含む、前記潤滑油組成物。

【請求項2】

前記ヒドロキシカルボン酸がヒドロキシステアリン酸、好ましくは12-ヒドロキシステアリン酸である、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

成分(iii)における前記ポリアルキレングリコールがポリエチレングリコールである、請求項1または2に記載の組成物。

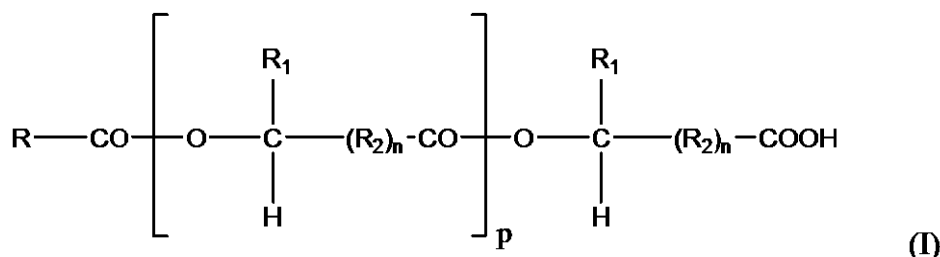
【請求項4】

成分(iii)における前記ブロックコポリマーの数平均分子量が、ゲル浸透クロマトグラフィーにより測定されたものとして、3,000～5,000の範囲にある、請求項1～3の何れか1項に記載の組成物。

【請求項5】

成分(iii)が、一般式 $(A-COO)_2-B$ を持つブロックまたはグラフトコポリマーであり、各ポリマー成分Aは、少なくとも500という分子量を有し、かつ以下の一般的な構造式を持つオイル-溶解性複合モノカルボン酸の残基であり：

【化1】



(式(I)中、Rは水素または一価の炭化水素または置換炭化水素基であり；

R_1 は水素または一価の $C_2 \sim C_{24}$ 炭化水素基であり；

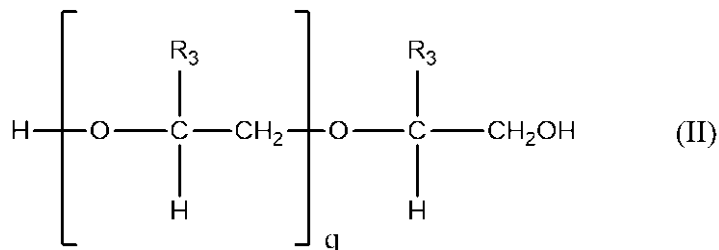
R_2 は二価の $C_1 \sim C_{24}$ 炭化水素基であり；

nはゼロまたは1であり；

pはゼロまたは200までの整数である)；

各ポリマー成分Bは、少なくとも500という数平均分子量を持ち、かつ以下の一般式を持つ水溶性ポリアルキレングリコールの二価の残基である：

【化2】



(式(II)中、 R_3 は水素または $C_2 \sim C_3$ アルキル基であり；

qは10から500までの整数である)、

請求項1～4の何れか1項に記載の組成物。

【請求項6】

Rが25個までの炭素原子を含むアルキル基であり、 R_1 が1～24個の炭素原子を含む直鎖アルキル基であり、かつ R_2 が1～24個の炭素原子を含む直鎖アルキレン基である、請求項5に記載の組成物。

【請求項7】

リン原子として表して、質量基準のppmで、1,600以下、好ましくは1,200以下、より好ましくは800以下、および最も好ましくは500以下のリンを含む、請求項1～6の何れか1項

に記載の組成物。

【請求項 8】

1.0までの硫酸灰分値および0.4質量%までの硫黄含有量を持つ、請求項1~7の何れか1項に記載の組成物。

【請求項 9】

1種またはそれ以上の無灰分散剤、腐蝕抑制剤、酸化防止剤、亜鉛ジヒドロカルビルジチオホスフェート、流動点降下剤、摩耗防止剤、窒素を含まない $C_5 \sim C_{30}$ カルボン酸のモノエステル以外の摩擦調整剤、解乳化剤および消泡剤から選択される、(iii)とは異なる他の添加剤成分を更に含む、請求項1~8の何れか1項に記載の組成物。

【請求項 10】

内燃機関用の自動車クランクケース潤滑油組成物またはこれを製造するための添加剤パッケージにおける、摩擦軽減特性および/または貯蔵安定性を改善する方法であって、

該組成物またはこれを製造するための該添加剤パッケージに、各々50質量%以下という量で、1種またはそれ以上の、請求項1~9の何れか1項において定義された添加剤(iii)を組入れる工程を含み、該自動車クランクケース潤滑油組成物または該添加剤パッケージが、50質量%以下の、少なくとも1種の過塩基化金属洗浄剤を含む、前記方法。

【請求項 11】

内燃機関用の自動車クランクケース潤滑油組成物における添加剤として、50質量%以下の量での、請求項1~9の何れか1項において定義された成分(iii)の、該組成物の摩擦軽減特性および/または貯蔵安定性を改善するための使用であって、該自動車クランクケース潤滑油組成物が、50質量%以下の量で、少なくとも1種の過塩基化金属洗浄剤を含む、前記使用。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0049】

上記結果は、ブロックコポリマー1を含有する添加剤パッケージが、等しい質量%にてグリセロールモノオレエートを含む添加剤パッケージよりも一層安定であることを示している。

従って、ブロックコポリマー1は、良好な摩擦調整剤であるばかりでなく、同様にこのものは、グリセロールモノオレエート(「GMO」)摩擦調整剤を含むものよりも、一層安定な添加剤パッケージ濃縮物をも生成する。

本発明のまた別の態様は、以下のとおりであってもよい。

〔1〕内燃機関用の自動車クランクケース潤滑油組成物を製造するための添加剤パッケージであって、

(i) 50質量%以下の潤滑粘度を持つオイル；

(ii) 50質量%以下の少なくとも1種の過塩基化金属洗浄剤、好ましくは少なくとも1種の過塩基化金属ヒドロキシベンゾエート洗浄剤；

(iii) 50質量%以下の、ヒドロキシカルボン酸から誘導される少なくとも一つのポリマーブロックAおよびポリアルキレングリコールの残基である少なくとも一つのポリアルキレンブロックBを持つ、オイル-溶解性のブロックまたはグラフトコポリマー；および

(iv) 場合により、分散剤、酸化防止剤および/または摩耗防止剤から選択される、少なくとも1種の更なる添加剤、

を含み、またはこれらを混合することにより製造され、

2.00質量%未満、好ましくは1.50質量%未満の摩擦調整剤を含み、該摩擦調整剤は $C_5 \sim C_{30}$ カルボン酸のモノエステルであり、かつ窒素を含まない、前記添加剤パッケージ。

〔2〕内燃機関用の自動車クランクケース潤滑油組成物であって、

(i) 50質量%を超える潤滑粘度を持つオイル；

(ii) 50質量%以下の、少なくとも1種の過塩基化金属洗浄剤、好ましくは過塩基化金属ヒドロキシベンゾエート洗浄剤；

(iii) 50質量%以下の、ヒドロキシカルボン酸から誘導される少なくとも1つのブロックAおよびポリアルキレングリコールの残基である少なくとも一つのポリアルキレンブロックBを持つ、オイル-溶解性のブロックまたはグラフトコポリマー；および

(iv) 場合により、分散剤、酸化防止剤および/または摩耗防止剤から選択される、少なくとも1種の更なる添加剤、

を含み、またはこれらを混合することにより製造され、

0.10質量%未満、好ましくは0.05質量%未満、より好ましくは0.01質量%未満の、 $C_5 \sim C_{30}$ カルボン酸のモノエステルであり、かつ窒素を含まない摩擦調整剤を含む、前記潤滑油組成物。

〔3〕前記ヒドロキシカルボン酸がヒドロキシステアリン酸、好ましくは12-ヒドロキシステアリン酸である、前記〔1〕または〔2〕に記載の添加剤パッケージまたは組成物。

〔4〕成分(iii)における前記ポリアルキレングリコールがポリエチレングリコールである、前記〔1〕～〔3〕の何れか1項に記載の添加剤パッケージまたは組成物。

〔5〕成分(iii)における前記ポリマーブロックAの分子量が、ゲル浸透クロマトグラフィーにより測定されたものとして、1,000～2,800、好ましくは1,500～2,700、および最も好ましくは2,000～2,600の範囲にある、前記〔1〕～〔4〕の何れか1項に記載の添加剤パッケージまたは組成物。

〔6〕成分(iii)における前記ポリマーブロックBの数平均分子量が、ゲル浸透クロマトグラフィーにより測定されたものとして、500～4,600、好ましくは1,000～4,400、より好ましくは1,400～4,200、および最も好ましくは1,450～4,100の範囲にある、前記〔1〕～〔5〕の何れか1項に記載の添加剤パッケージまたは組成物。

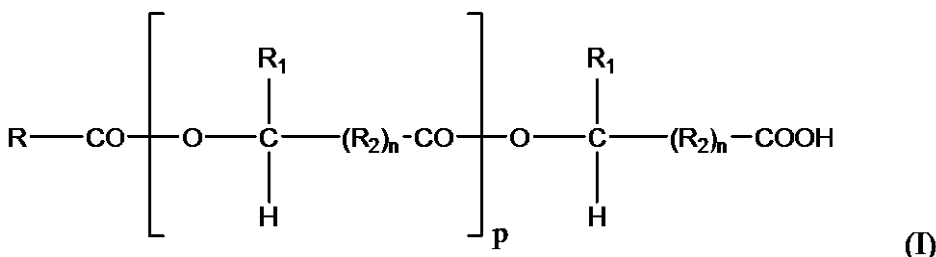
〔7〕成分(iii)における前記ブロックコポリマーの数平均分子量が、ゲル浸透クロマトグラフィーにより測定されたものとして、3,000～5,000の範囲にある、前記〔1〕～〔6〕の何れか1項に記載の添加剤パッケージまたは組成物。

〔8〕成分(iii)における前記ブロックコポリマーが、構造ABまたはABA、好ましくはABAを有し、該Aブロックは同一でも異なっていてもよい、前記〔1〕～〔7〕の何れか1項に記載の添加剤パッケージまたは組成物。

〔9〕前記摩擦調整剤がグリセロールモノエステル、好ましくはグリセロールモノオレートである、前記〔1〕～〔8〕の何れか1項に記載の添加剤パッケージまたは組成物。

〔10〕成分(iii)が、一般式(A-COO)₂-Bを持つブロックまたはグラフトコポリマーであり、各ポリマー成分Aは、少なくとも500という分子量を有し、かつ以下の一般的な構造式を持つオイル-溶解性複合モノカルボン酸の残基であり：

【化1】



(式(I)中、Rは水素または一価の炭化水素または置換炭化水素基であり；

R₁は水素または一価のC₂～C₂₄炭化水素基であり；

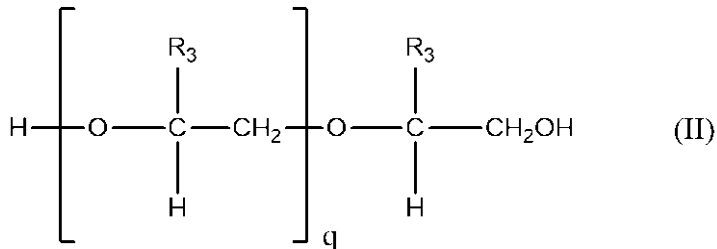
R₂は二価のC₁～C₂₄炭化水素基であり；

nはゼロまたは1であり；

pはゼロまたは200までの整数である)；

各ポリマー成分Bは、少なくとも500という数平均分子量を持ち、かつ以下の一般式を持つ水溶性ポリアルキレングリコールの二価の残基である：

【化 2】



(式(II)中、 R_3 は水素または $\text{C}_2 \sim \text{C}_3$ アルキル基であり；

q は10から500までの整数である)、

前記〔1〕～〔9〕の何れか1項に記載の添加剤パッケージまたは組成物。

〔11〕 R が25個までの炭素原子を含むアルキル基であり、 R_1 が1～24個の炭素原子を含む直鎖アルキル基であり、かつ R_2 が1～24個の炭素原子を含む直鎖アルキレン基である、前記〔10〕に記載の添加剤パッケージまたは組成物。

〔12〕 R_3 が水素または $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ アルキル基である、前記〔10〕または〔11〕の何れか1項に記載の添加剤パッケージまたは組成物。

〔13〕前記ポリマー成分A各々が、ゲル浸透クロマトグラフィーにより測定したものとして、少なくとも1,000という分子量を持つ、前記〔10〕～〔12〕の何れか1項に記載の添加剤パッケージまたは組成物。

〔14〕前記ポリマー成分Bが、ゲル浸透クロマトグラフィーにより測定したものとして、少なくとも1,000という数平均分子量を持つ、前記〔10〕～〔13〕の何れか1項に記載の添加剤パッケージまたは組成物。

〔15〕前記ポリマー成分Aが、ステアリン酸により連鎖停止されたポリ(12-ヒドロキシステアリン酸)から誘導され、かつ前記ポリマー成分Bが、ポリエチレングリコールから誘導される、前記〔10〕～〔14〕の何れか1項に記載の添加剤パッケージまたは組成物。

〔16〕水溶性であり、かつ前記成分Bが、前記コポリマー成分(iii)全体の少なくとも65質量%を構成する、前記〔15〕に記載の添加剤パッケージまたは組成物。

〔17〕脂肪族炭化水素に対して溶解性であり、かつ前記成分Bが、前記コポリマー成分(iii)全体の40質量%以下を構成する、前記〔16〕に記載の添加剤パッケージまたは組成物。

〔18〕各ポリマー成分Aが、ゲル浸透クロマトグラフィーにより測定された場合、分子量約1,750を持つものであり、かつ前記成分Bが、ゲル浸透クロマトグラフィーにより測定された場合、分子量1,500を持つものであり、該成分Bが、前記コポリマー全体の約30質量%を構成する、前記〔17〕に記載の添加剤パッケージまたは組成物。

〔19〕質量基準のppmで、1,600以下、好ましくは1,200以下、より好ましくは800以下、および最も好ましくは500以下の、リン原子として表されたリンを含む、前記〔2〕～〔18〕の何れか1項に記載の組成物。

〔20〕1.0までの硫酸灰分値および0.4質量%までの硫黄含有量を持つ、前記〔2〕～〔19〕の何れか1項に記載の組成物。

〔21〕1種またはそれ以上の無灰分散剤、腐蝕抑制剤、酸化防止剤、亜鉛ジヒドロカルビルジチオホスフェート、流動点降下剤、摩耗防止剤、窒素を含まない $\text{C}_5 \sim \text{C}_{30}$ カルボン酸のモノエステル以外の摩擦調整剤、解乳化剤および消泡剤から選択される、(iii)とは異なる他の添加剤成分を更に含む、前記〔1〕～〔20〕の何れか1項に記載の添加剤パッケージまたは組成物。

〔22〕前記過塩基化金属洗浄剤が、金属ヒドロキシベンゾエート洗浄剤、好ましくはアルカリ土類金属アルキルサリチレート、より好ましくはカルシウムサリチレート洗浄剤であり、50～450mgKOH/g、好ましくは150～350mgKOH/g、より好ましくは200～300mgKOH/gという、ASTM D2896において定義されたTBNを持つ、前記〔1〕～〔21〕に何れか1項に記載の添加剤パッケージまたは組成物。

〔23〕前記ブロックコポリマー(iii)が、少なくとも6.5、好ましくは7～9の範囲にある親水性/親油性バランス(HLB)を持つ、前記〔1〕～〔22〕の何れか1項に記載の添加剤パッ

ケージまたは組成物。

〔 2 4 〕 内燃機関用の自動車クランクケース潤滑油組成物またはこれを製造するための添加剤パッケージにおける、摩擦軽減特性および/または貯蔵安定性を改善する方法であって、

該組成物またはこれを製造するための該添加剤パッケージに、各々50質量%以下という量で、1種またはそれ以上の、前記〔1〕～〔23〕の何れか1項において定義された添加剤(iii)を組入れる工程を含み、該自動車クランクケース潤滑油組成物または該添加剤パッケージが、50質量%以下の、少なくとも1種の過塩基化金属洗浄剤を含む、前記方法。

〔 2 5 〕 内燃機関用の自動車クランクケース潤滑油組成物における添加剤として、50質量%以下の量での、前記〔1〕～〔23〕の何れか1項において定義された成分(iii)の、該組成物の摩擦軽減特性および/または貯蔵安定性を改善するための使用であって、該自動車クランクケース潤滑油組成物が、50質量%以下の量で、少なくとも1種の過塩基化金属洗浄剤を含む、前記使用。

〔 2 6 〕 成分(iii)が、グリセロールモノオレエートである摩擦調整剤の代替品として使用される、前記〔25〕記載の使用。

〔 2 7 〕 内燃機関の作動中に該機関を潤滑する方法であって、

(i) 50質量%以下という夫々の量の、1種またはそれ以上の、前記〔1〕～〔23〕の何れか1項において定義された成分(iii)を、50質量%を超える量の、少なくとも1種の過塩基化金属洗浄剤を含む潤滑粘度を持つオイルに供給して、自動車クランクケース潤滑油を製造する工程；

(ii) 該潤滑剤を該燃焼機関に与える工程；

(iii) 該燃焼機関に炭化水素燃料を供給する工程；および

(iv) 該燃料を、該燃焼機関内で燃焼させる工程、を含む、前記方法。