

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6789994号  
(P6789994)

(45) 発行日 令和2年11月25日(2020.11.25)

(24) 登録日 令和2年11月6日(2020.11.6)

|                |           |          |                 |
|----------------|-----------|----------|-----------------|
| (51) Int. Cl.  |           | F I      |                 |
| C 1 O M 163/00 | (2006.01) | C 1 O M  | 163/00          |
| C 1 O M 159/20 | (2006.01) | C 1 O M  | 159/20          |
| C 1 O M 133/06 | (2006.01) | C 1 O M  | 133/06          |
| C 1 O M 133/38 | (2006.01) | C 1 O M  | 133/38          |
| C 1 O N 20/00  | (2006.01) | C 1 O N  | 20:00           |
|                |           | Z        |                 |
|                |           | 請求項の数 32 | (全 41 頁) 最終頁に続く |

|                    |                               |           |                     |
|--------------------|-------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号          | 特願2017-564405 (P2017-564405)  | (73) 特許権者 | 591131338           |
| (86) (22) 出願日      | 平成28年6月10日 (2016.6.10)        |           | ザ ルブリゾル コーポレイション    |
| (65) 公表番号          | 特表2018-521167 (P2018-521167A) |           | THE LUBRIZOL CORPOR |
| (43) 公表日           | 平成30年8月2日 (2018.8.2)          |           | ATION               |
| (86) 国際出願番号        | PCT/US2016/036854             |           | アメリカ合衆国 オハイオ 44092, |
| (87) 国際公開番号        | W02016/201201                 |           | ウイクリフ レークランド ブールバード |
| (87) 国際公開日         | 平成28年12月15日 (2016.12.15)      |           | 29400               |
| 審査請求日              | 令和1年6月7日 (2019.6.7)           |           | 29400 Lakeland Boul |
| (31) 優先権主張番号       | 62/174,746                    | (74) 代理人  | 100078282           |
| (32) 優先日           | 平成27年6月12日 (2015.6.12)        |           | 弁理士 山本 秀策           |
| (33) 優先権主張国・地域又は機関 | 米国 (US)                       | (74) 代理人  | 100113413           |
|                    |                               |           | 弁理士 森下 夏樹           |
|                    |                               |           | 最終頁に続く              |

(54) 【発明の名称】 船用ディーゼルエンジン潤滑組成物のための全塩基価ブースターとしてのマイケル付加アミノエステル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

潤滑粘度の油と、過塩基化金属含有清浄剤と、式(I)：



(I)

(式中、

R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、独立して、-(CHR<sup>6</sup>)<sub>2</sub>-COY'、H、およびC<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキルから選択され、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>の少なくとも1つは、-(CHR<sup>6</sup>)<sub>2</sub>-COY'であり；あるいはNR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>は、窒素ならびに酸素および窒素から選択される追加のヘテロ原子を含有する、任意に置換された複素環式構造であり、

YおよびY'は、独立して、-OR<sup>7</sup>、-NHR<sup>7</sup>、および-N(R<sup>7</sup>)<sub>2</sub>から選択され、

各R<sup>7</sup>は、独立して、C<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>アルキルおよびC<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>アルケニルから選択され、

R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、およびR<sup>6</sup>は、独立して、HおよびC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルから選択され、

R<sup>4</sup>は、H、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル、および(CHR<sup>3</sup>)<sub>x</sub>NH<sub>2</sub>から選択され、

xは2から4であり；そして

NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>が複素環式構造の場合にnが少なくとも0であることを除いて、nは少なくとも1である。)

のアミノカルボキシレート化合物と

を含む、潤滑組成物。

【請求項 2】

x が 2 である、請求項 1 に記載の潤滑組成物。

【請求項 3】

R<sup>3</sup> が H である、請求項 2 に記載の潤滑組成物。

【請求項 4】

n が少なくとも 4 である、請求項 2 から 3 のいずれか一項に記載の潤滑組成物。

【請求項 5】

n が最大 7、または最大 6、または最大 5、または最大 4 である、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の潤滑組成物。

10

【請求項 6】

R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、および R<sup>6</sup> の少なくとも 1 つが H である、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の潤滑組成物。

【請求項 7】

R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、および R<sup>6</sup> が全て H である、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の潤滑組成物。

【請求項 8】

Y および Y' の少なくとも 1 つが -OR<sup>7</sup> である、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の潤滑組成物。

【請求項 9】

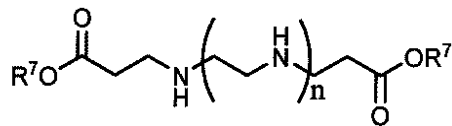
各 R<sup>7</sup> が、C<sub>6</sub> ~ C<sub>8</sub> アルキルおよび C<sub>6</sub> ~ C<sub>8</sub> アルケニルから選択される、請求項 8 に記載の潤滑組成物。

20

【請求項 10】

前記化合物が、構造 (II) :

【化 30】



(II)

30

による構造を有する、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の潤滑組成物。

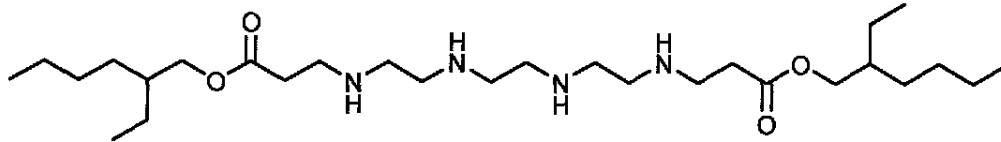
【請求項 11】

n が、少なくとも 3 または最大 6 であり、R<sup>7</sup> が、C<sub>6</sub> ~ C<sub>8</sub> のアルキルおよびアルケニル基から選択される、請求項 10 に記載の潤滑組成物。

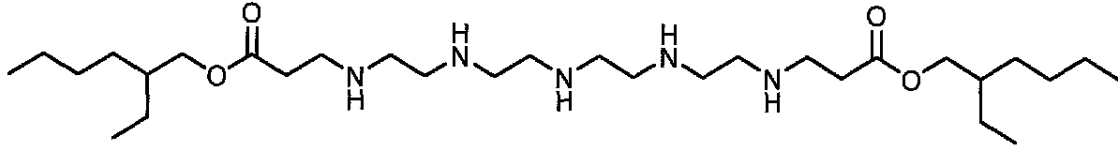
【請求項 12】

前記化合物が、

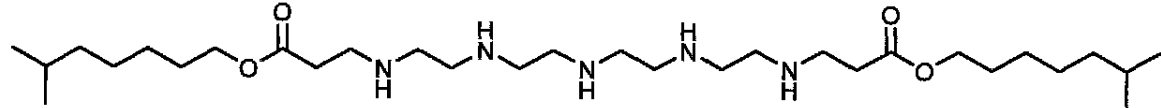
## 【化22】



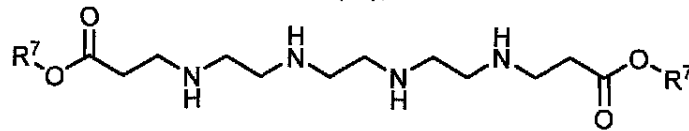
(IV),



(V),



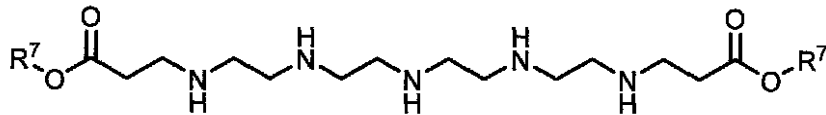
(VI),



(VII)

(式中、各 R<sup>7</sup> は、C<sub>10</sub> ~ C<sub>12</sub> アルキルである。)

## 【化23】



(VIII)

(式中、各 R<sup>7</sup> は、C<sub>10</sub> ~ C<sub>12</sub> アルキルである。)

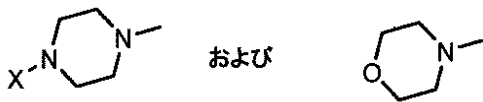
およびこれらの混合物

のいずれか1つによる構造を有する、請求項10または11に記載の潤滑組成物。

## 【請求項13】

NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>が

## 【化31】



から選択される複素環式構造であり、式中、

Xは、Hおよび - (CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub> - Wから選択され、

Wは、COOR<sup>8</sup>と、NHR<sup>8</sup>と、末端XがHまたはC<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキルであること以外はNR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>に関して記載された複素環式構造とから選択され、

R<sup>8</sup>は、Hと、C<sub>6</sub> ~ C<sub>30</sub> アルキルと、C<sub>6</sub> ~ C<sub>30</sub> アルケニルと、- (CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub> - W' (式中、W'は、末端XがHまたはC<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキルであること以外はWに関するものと同様である。)とから選択され、

各pは2から4である、

請求項1から7のいずれか一項に記載の潤滑組成物。

## 【請求項14】

前記化合物が、構造(III)

10

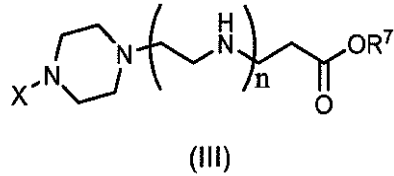
20

30

40

50

## 【化 3 2】



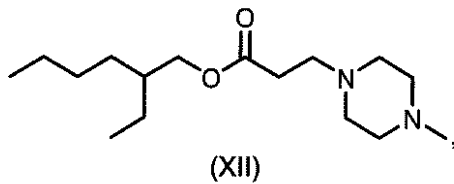
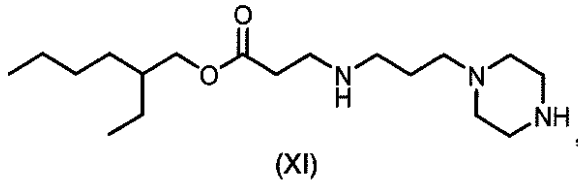
による構造を有する、請求項 1 3 に記載の潤滑組成物。

## 【請求項 1 5】

前記化合物が、

10

## 【化 3 3】



20

およびこれらの混合物のいずれか 1 つによる構造を有する、請求項 1 に記載の潤滑組成物。

## 【請求項 1 6】

前記化合物が、最大 700 または最大 650 の重量平均分子量を有する、請求項 1 から 1 5 のいずれか一項に記載の潤滑組成物。

## 【請求項 1 7】

前記化合物が、少なくとも 275 または少なくとも 300 の重量平均分子量を有する、請求項 1 6 に記載の潤滑組成物。

30

## 【請求項 1 8】

前記アミノ - カルボキシレート化合物が、少なくとも 200 mg KOH / g、または少なくとも 250 mg KOH / g、または少なくとも 300 mg KOH / g、または少なくとも 350 mg KOH / g、または少なくとも 400 mg KOH / g、または最大 600 mg KOH / g、または最大 500 mg KOH / g の、ASTM D 2896 - 11 により測定された全塩基価 (TBN) を有する、請求項 1 から 1 7 のいずれか一項に記載の潤滑組成物。

## 【請求項 1 9】

前記アミノ - カルボキシレート化合物が、少なくとも 180 mg KOH / g、または少なくとも 200 mg KOH / g、または少なくとも 240 mg KOH / g、または最大 400 mg KOH / g の、ASTM D 4739 - 11 により測定された塩基価 (BN) を有する、請求項 1 から 1 8 のいずれか一項に記載の潤滑組成物。

40

## 【請求項 2 0】

前記アミノ - カルボキシレート化合物が、前記潤滑組成物の、ASTM D 2896 - 11 により測定された全塩基価を少なくとも 20、または少なくとも 30、または少なくとも 40、または少なくとも 50 mg KOH / g、または最大 60 mg KOH / g、または最大 55 mg KOH / g 増加させるのに十分な濃度で存在する、請求項 1 から 1 9 のいずれか一項に記載の潤滑組成物。

## 【請求項 2 1】

50

エンジン油の、ASTM D 2896 - 11により測定された最終的な全塩基価が少なくとも70である、請求項20に記載の潤滑組成物。

【請求項22】

前記アミノカルボキシレート化合物が、前記潤滑組成物の少なくとも1wt.%、または少なくとも5wt.%、または少なくとも10wt.%である、請求項1から21のいずれか一項に記載の潤滑組成物。

【請求項23】

前記潤滑粘度の油が、前記潤滑組成物の少なくとも5wt.%、または少なくとも10wt.%、または少なくとも20wt.%、または少なくとも30wt.%、または少なくとも40wt.%、または少なくとも60wt.%である、請求項1から21のいずれか一項に記載の潤滑組成物。

10

【請求項24】

前記組成物が、過塩基化清浄剤、粘度調整剤、摩擦調整剤、酸化防止剤、および分散剤の少なくとも1種をさらに含む、請求項1から23のいずれか一項に記載の潤滑組成物。

【請求項25】

請求項1から24のいずれか一項に記載の潤滑組成物を、エンジンに投与することを含む、エンジンを潤滑する方法。

【請求項26】

前記エンジンが2行程船用ディーゼルエンジンである、請求項25に記載の方法。

【請求項27】

アミノカルボキシレート化合物を潤滑組成物に添加することを含む、潤滑組成物の全塩基価を増加させるためのアミノカルボキシレート化合物の使用であって、前記アミノカルボキシレート化合物が、式(I)：



(I)

(式中、

R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、独立して、-(CHR<sup>6</sup>)<sub>2</sub>-COY'、H、およびC<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキルから選択され、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>の少なくとも1つは、-(CHR<sup>6</sup>)<sub>2</sub>-COY'であり；あるいはNR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>は環状構造であり、

YおよびY'は、独立して、-OR<sup>7</sup>、-NHR<sup>7</sup>、および-N(R<sup>7</sup>)<sub>2</sub>から選択され

30

、各R<sup>7</sup>は、独立して、C<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>アルキルおよびC<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>アルケニルから選択され

、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、およびR<sup>6</sup>は、独立して、HおよびC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルから選択され、

R<sup>4</sup>は、H、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル、および(CHR<sup>3</sup>)<sub>x</sub>NH<sub>2</sub>から選択され、

xは2から4であり；そして

NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>が環状構造の場合にnが少なくとも0であることを除いて、nは少なくとも1である。)

を有するものである、使用。

【請求項28】

前記潤滑組成物中の前記アミノカルボキシレート化合物の濃度が、0.1重量%から15重量%である、請求項27に記載の使用。

40

【請求項29】

前記アミノカルボキシレート化合物が、前記ASTM D 2896 - 11により測定された全塩基価を少なくとも15mg KOH/g増加させる、請求項27または28に記載の使用。

【請求項30】

前記ASTM D 2896 - 11により測定された全塩基価の前記増加が少なくとも30mg KOH/gである、請求項29に記載の使用。

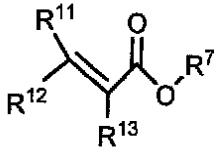
【請求項31】

50

潤滑粘度の油と、アシル化剤およびポリアミンのマイケル付加によって形成されたアミノカルボキシレート化合物とを含む、潤滑組成物であって、

前記アシル化剤は、一般式：

【化 2 7】

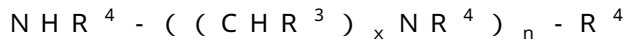


(式中、 $R^{13}$  は、水素またはメチルであり、  
 $R^7$  は、独立して、 $C_6 \sim C_{12}$  アルキルおよび  $C_6 \sim C_{12}$  アルケニルから選択され、  
 $R^{11}$  および  $R^{12}$  は、それぞれ独立して、水素、1 から 12 個の炭素原子を有するアルキル基、および式  $-COOR^{14}$  (式中、 $R^{14}$  は、水素、または 1 から 12 個もしくは 1 ~ 6 個の炭素原子を有するアルキル基である。) を有する基からなる群から選択される。)

10

によって表され、

前記ポリアミンは、一般式：



(式中、 $x$  は、2 から 4 であり、

$R^3$  は、H および  $C_1 \sim C_4$  アルキルから選択され、

$R^4$  は、H、 $C_1 \sim C_4$  アルキル、および  $(CHR^3)_x NH_2$  から選択され、そして

$n$  は少なくとも 1 である。)

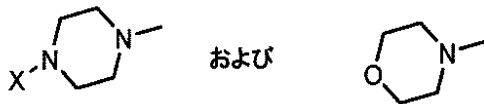
20

によって表される、潤滑組成物。

【請求項 3 2】

$NR^1R^2$  が、前記複素環式構造であり、かつ任意に置換された

【化 3 4】



30

から選択され、

式中、

$X$  は、H および  $-(CH_2)_p - W$  から選択され、

$W$  は、 $COOR^8$  と、 $NHR^8$  と、末端  $X$  が H または  $C_1 \sim C_4$  アルキルであること以外は  $NR^1R^2$  に関して記載された環式構造とから選択され、

$R^8$  は、H と、 $C_6 \sim C_{30}$  アルキルと、 $C_6 \sim C_{30}$  アルケニルと、 $-(CH_2)_p - W'$  (式中、 $W'$  は、末端  $X$  が H または  $C_1 \sim C_4$  アルキルであること以外は  $W$  に関するものと同様である。) とから選択され、

各  $p$  は 2 から 4 である、

請求項 1 に記載の潤滑組成物。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

背景

本発明は、一般に、船用ディーゼルエンジンに使用するのに適した潤滑組成物(潤滑剤)に関し、船用ディーゼルシリンダ潤滑剤の全塩基価(TBN)を上昇させるための添加剤に関連して特定の用途を見出し、および潤滑方法に関する。

【背景技術】

【0002】

低速 2 行程エンジンに使用される船用ディーゼル燃料は、しばしば、大量の硫黄を含有

50

する。高硫黄含有ディーゼル燃料は、酸性燃焼生成物、特に亜硫酸および硫酸を生成する。これらの生成物は、塩基含量の高い船用ディーゼルシリンダ潤滑剤（M D C L）を使用して、中和することができる。潤滑添加剤の分野で一般に使用される、塩基性度の2つの一般的尺度があり：A S T M D 2 8 9 6により測定される全塩基価（T B N）は、強塩基および弱塩基の両方を測定する滴定であり、一方、A S T M D 4 7 3 9（B N）は、強塩基を測定する滴定であるが、ある特定のアミンなどの弱塩基は容易に滴定しない。T B NおよびB Nは、1グラムの油に対するカリのミリグラム数を単位とする当量として表される（m g K O H / g）。

【0003】

M D C Lエンジン油中のT B Nを上昇させるのに一般に使用される添加剤には、カルシウム塩またはマグネシウム塩などの不溶性金属塩によって過塩基化された清浄剤が含まれる。これらは、潤滑剤がエンジン内で燃焼されるにつれて対応する金属炭酸塩をもたらす、酸性燃焼生成物によって中和される。しかし、低硫黄燃料が使用される場合、金属炭酸塩の一部は中和されず、ピストンおよびその他のエンジン構成要素上に堆積し、時間と共に摩耗を引き起こす可能性がある。

【0004】

この問題に対処する1つの方法は、使用されている燃料のタイプに応じて種々の潤滑剤を使用することである。国際水域において、船用燃料に許可される硫黄レベルは、いくつかの沿岸域（環境管理域と呼ぶ）で許可されるレベルよりも非常に高い。したがって、高T B NレベルのM D C Lを国際水域で使用することができるが、沿岸水域および内水では低T B NレベルM D C Lが使用される。しかし、異なるT B Nレベルの2種のM D C Lを保持することは、不経済または非実用的になる可能性がある。

【0005】

この問題に対処する別の方法は、T B N上昇添加剤として無灰（即ち、低灰分）化合物を使用することである。下記は、一般に、潤滑剤用の低灰分添加剤に関する：PrestonらのANTHRANILIC ESTERS AS ADDITIVES IN LUBRICANTSという名称の、2012年2月16日に公開された米国公開第20120040876号は、エステル添加剤を開示する。Lanconらの、共にCYLINDER LUBRICANT FOR A TWO-STROKE MARINE ENGINEという名称の2011年4月21日に公開された米国公開第20110092403号および2014年2月13日に公開された米国公開第20140041610号は、油溶性脂肪アミンを開示する。BASIC ASHLESS ADDITIVESという名称のW O 2 0 1 4 0 7 4 3 3 5は、N - ヒドロカルビル置換 - アミノエステルおよびアミノチオエステルを開示する。W O 2 0 1 4 / 1 9 0 0 0 2 は、N - アシル化芳香族アミン化合物を含有する潤滑組成物を記載する。W O 9 1 / 1 5 5 3 5 は、マイケル付加により調製されたエステル誘導体を記載する。U S 2 0 1 1 / 0 5 2 6 7 3 は、治療的タンパク質およびアミン含有脂質を含有する治療的組成物に関する。U S 2 0 1 4 / 1 6 1 8 3 0 は、治療剤の送達において使用するための、マイケル付加により調製されたりピドイドを記載する。

M D C Lは、シリンダ内を1回だけ通過するので、酸性燃焼生成物を迅速に中和する能力も有すべきである。燃焼生成物の速い中和を可能にしながらM D C LのT B Nを上昇させる低灰分添加剤が、依然として求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】米国特許出願公開第20120040876号明細書

【特許文献2】米国特許出願公開第20110092403号明細書

【特許文献3】米国特許出願公開第20140041610号明細書

【特許文献4】国際公開第2014074335号

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

## 【0007】

簡単な説明

例示的な実施形態の一態様によれば、潤滑組成物は、潤滑粘度の油と、式(I)：



(I)

(式中、

R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、独立して、-(CHR<sup>6</sup>)<sub>2</sub>-COY'、H、およびC<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキルから選択され、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>の少なくとも1つは、-(CHR<sup>6</sup>)<sub>2</sub>-COY'であり；あるいはNR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>は環状構造であり；

YおよびY'は、独立して、-OR<sup>7</sup>、-NHR<sup>7</sup>、および-N(R<sup>7</sup>)<sub>2</sub>から選択され；

各R<sup>7</sup>は、独立して、C<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>アルキルおよびC<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>アルケニルから選択され；

R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、およびR<sup>6</sup>は、独立して、HおよびC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルから選択され；

R<sup>4</sup>は、H、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル、および(CHR<sup>3</sup>)<sub>x</sub>NH<sub>2</sub>から選択され、

xは2から4であり；そして

NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>が環状構造の場合にnが少なくとも0であることを除いて、nは少なくとも1である。

のアミノカルボキシレート化合物とを含む。

10

20

## 【0008】

例示的な実施形態の別の態様によれば、有効量のアミノカルボキシレート化合物を潤滑組成物に添加することを含む、潤滑組成物の全塩基価を増加させる方法であって、このアミノカルボキシレート化合物は、式(I)：



(I)

(式中、

R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、独立して、-(CHR<sup>6</sup>)<sub>2</sub>-COY'、H、およびC<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキルから選択され、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>の少なくとも1つは、-(CHR<sup>6</sup>)<sub>2</sub>-COY'であり；あるいはNR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>は環状構造であり；

YおよびY'は、独立して、-OR<sup>7</sup>、-NHR<sup>7</sup>、および-N(R<sup>7</sup>)<sub>2</sub>から選択され；

各R<sup>7</sup>は、独立して、C<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>アルキルおよびC<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>アルケニルから選択され；

R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、およびR<sup>6</sup>は、独立して、HおよびC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルから選択され；

R<sup>4</sup>は、H、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル、および(CHR<sup>3</sup>)<sub>x</sub>NH<sub>2</sub>から選択され、

xは2から4であり；そして

NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>が環状構造の場合にnが少なくとも0であることを除いて、nは少なくとも1である。

を有する。

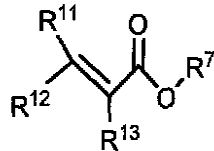
30

40

## 【0009】

例示的な実施形態の別の態様によれば、潤滑組成物は、潤滑粘度の油と、アシル化剤およびポリアミンのマイケル付加によって形成されたアミノカルボキシレート化合物とを含む。アシル化剤は、一般式：

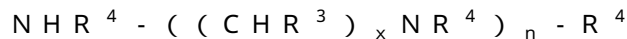
## 【化1】



(式中、 $R^{13}$ は、水素またはメチルであり、 $R^{11}$ および $R^{12}$ は、それぞれ独立して、水素、1から12個の炭素原子を有するアルキル基、および式 $-COOR^{14}$ (式中、 $R^{14}$ は、水素、または1から12個もしくは1~6個の炭素原子を有するアルキル基である。)を有する基からなる群から選択される。)

10

によって表される。ポリアミンは、一般式：



(式中、 $x$ は、2から4であり、

$R^3$ は、Hおよび $C_1 \sim C_4$ アルキルから選択され、

$R^4$ は、H、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、および $(CHR^3)_x NH_2$ から選択され、そして

$n$ は少なくとも1である。)

によって表される。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0010】

詳細な説明

20

例示的な実施形態の態様は、潤滑組成物中のTBNブースターとして使用するのに適したアミノ-カルボキシレート化合物と、潤滑組成物の方法および使用とに関する。

## 【0011】

例示的な潤滑組成物は、変動する燃料硫黄レベルに対処することができる。特に、例示的なアミノ-カルボキシレート化合物は、無灰TBNブースターとして働く。

## 【0012】

例示的なアミノ-カルボキシレート化合物は、高い酸中和率も有することができ、船用ディーゼルの用途に特に適したものになる。化合物は、船用エンジン油および潤滑組成物のその他の成分に対して高い相溶性を有するので、高い処理率(high treat rate)で潤滑組成物に使用することもできる。

30

## 【0013】

本明細書で使用されるTBNは、ASTM D2896-11、電位差過塩素酸滴定による石油製品の塩基価に関する標準試験方法(Standard Test Method for Base Number of Petroleum Products by Potentiometric Perchloric Acid Titration)、ASTM International、West Conshohocken、PA、2011、DOI: 10.1520/D2896-11により測定される。BNは、ASTM D4739-11、電位差塩酸滴定による塩基価決定のための標準試験方法(Standard Test Method for Base Number Determination by Potentiometric Hydrochloric Acid Titration)、ASTM International、West Conshohocken、PA、2011、DOI: 10.1520/D4739-11により測定される。様々な態様では、アミノ-カルボキシレート化合物は、少なくとも180 mg KOH/g、または少なくとも200、または少なくとも240 mg KOH/g、または最大400 mg KOH/gの、BNを有する。

40

## 【0014】

様々な態様では、アミノ-カルボキシレート化合物は、少なくとも200 mg KOH/g、または少なくとも250、または少なくとも300、または少なくとも350、または少なくとも400 mg KOH/gのTBNを有する。アミノ-カルボキシレート化合物は、最大で600 mg KOH/g、例えば最大で500 mg KOH/gのTBNを有していてもよい。

## 【0015】

アミノ-カルボキシレート化合物は、良好なBNも提供しながら潤滑組成物のTBNを

50

増加させることができる。様々な態様では、アミノ - カルボキシレート化合物は、エンジン油（またはアミノ - カルボキシレート化合物を含まない潤滑組成物）の T B N を、少なくとも 20、または少なくとも 30、または少なくとも 40、または少なくとも 50 mg KOH / g 上昇させることができ、一部の実施形態では、最大で 60 または最大で 55 mg KOH / g 上昇させることができる。例として 15 mg KOH / g の T B N を有する潤滑組成物の場合、T B N を上昇させた潤滑組成物（アミノ - カルボキシレート化合物が存在すること以外は同じである）に関する T B N は、約 70 mg KOH / g であってもよい。このことは、アミノ - カルボキシレート化合物が約 400 mg KOH / g の T B N をもたらすとき、M D C L 油の重量に対して約 15 % の処理量で例示的なアミノ - カルボキシレート化合物を使用して実現することができる。そのような処理率であっても、例示的なアミノ - カルボキシレート化合物は、潤滑組成物の成分の残りに対して非常に相溶性があり、全体として有意な量の潤滑組成物にすることができる。このことは、部分的には、アミノ - カルボキシレート化合物の極性を制御することによって実現される。化合物のカルボキシレート基は、化合物の T B N に悪影響を及ぼすことなく油中での溶解性を促進させる。

10

アミノ - カルボキシレート化合物

【0016】

本明細書で有用なアミノ - カルボキシレート化合物は、1つまたは複数の末端脂肪族鎖で終結しているアルコキシル化ポリアミンである。潤滑組成物に有用な、例示的なアミノ - カルボキシレート化合物は、一般式 ( I ) :

20



( I )

( 式中、

R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は、独立して、- ( CHR<sup>6</sup> )<sub>2</sub> - COY'、H、および C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub> アルキルから選択され、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> の少なくとも1つは、- ( CHR<sup>6</sup> )<sub>2</sub> - COY' であり；あるいは NR<sup>1</sup> R<sup>2</sup> は環状構造であり、

Y および Y' は、独立して、- OR<sup>7</sup>、- NHR<sup>7</sup>、および - N ( R<sup>7</sup> )<sub>2</sub> から選択され；

各 R<sup>7</sup> は、独立して、C<sub>6</sub> ~ C<sub>12</sub> アルキルおよび C<sub>6</sub> ~ C<sub>12</sub> アルケニルから選択され；

30

R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、および R<sup>6</sup> は、独立して、H および C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキルから選択され；

R<sup>4</sup> は、H、C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル、および ( CHR<sup>3</sup> )<sub>x</sub> NH<sub>2</sub> から選択され、

x は 2 から 4 であり；そして

NR<sup>1</sup> R<sup>2</sup> が環状構造の場合に n が少なくとも 0 であることを除いて、n は少なくとも 1 である。

を有していてもよい。

【0017】

様々な態様では：

- a . x が 2 である。
- b . n が、7 まで、または 6 まで、または 5 まで、または 4 までである。
- c . Y および Y' の少なくとも 1 つが、- OR<sup>7</sup> である。
- d . 各 R<sup>7</sup> が、C<sub>6</sub> ~ C<sub>10</sub> アルキルおよび C<sub>6</sub> ~ C<sub>10</sub> アルケニルから選択される。
- e . 各 R<sup>7</sup> が、C<sub>8</sub> アルキル（例えば分枝状 C<sub>8</sub> アルキル）などの C<sub>6</sub> ~ C<sub>8</sub> アルキルおよび C<sub>6</sub> ~ C<sub>8</sub> アルケニルから選択される。
- f . R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、および R<sup>6</sup> の少なくとも 1 つが H である。
- g . R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、および R<sup>6</sup> が全て H である。
- h . NR<sup>1</sup> R<sup>2</sup> が環状構造であり、

40

式中：

R<sup>1</sup> は C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub> アルキルであり；

m は少なくとも 2 であり；

50

XはHおよび  $-(CH_2)_p-W$  から選択され；  
Wは、 $COOR^8$  と、 $NHR^8$  と、末端XがHまたは  $C_1 \sim C_4$  アルキルであること以外は  $NR^1R^2$  に関して記載された環状構造とから選択され；  
 $R^8$  は、Hと、 $C_6 \sim C_{30}$  アルキルと、 $C_6 \sim C_{30}$  アルケニルと、 $-(CH_2)_p-W'$  であって、 $W'$  は、末端XがHまたは  $C_1 \sim C_4$  アルキルであること以外はWに関するものと同様であるものから選択され；  
各pは2から4である。

## 【0018】

理解されるように、これらの態様は、これらを組み合わせて使用することもできる。

## 【0019】

$R^1$  として有用な  $C_1 \sim C_3$  アルキル基には、メチル、エチル、およびn-プロピル基が含まれる。

## 【0020】

$R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、および $R^6$  として有用な  $C_1 \sim C_4$  アルキル基には、メチル、エチル、n-プロピル、およびn-ブチル基が含まれる。

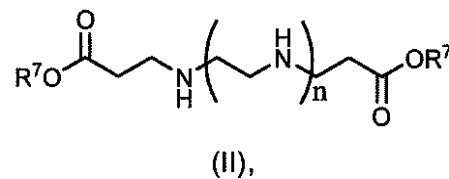
## 【0021】

$R^7$  として有用な  $C_6 \sim C_{12}$  アルキルおよび  $C_6 \sim C_{12}$  アルケニル基には、直鎖および分枝状のアルキルおよびアルケニル基が含まれる。分枝状アルキル基の特定の例には、イソオクチルおよび2-エチルヘキシル基が含まれる。 $NR^1R^2$  として有用な環状構造には、酸素または窒素などの追加のヘテロ原子を含有する、任意選択で置換された複素環が含まれる。その例には、環内の追加のヘテロ原子が窒素であってもよい6員複素環が含まれる。この場合、追加の窒素は、平均して最大10個または最大3個の同等の環状構造など、1つまたは複数の同等の環状構造に連結されていてもよい。

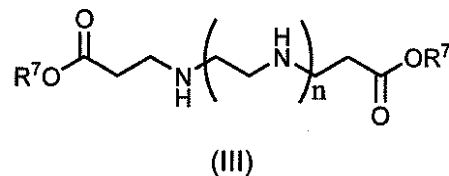
## 【0022】

アミノ-カルボキシレート化合物の例示的な例には、例えば構造(II)による $R^1$ および $R^2$ の少なくとも1つが  $-(CHR^6)_2-COY'$  であるもの、および例えば構造(III)による $NR^1R^2$ が環状構造であるもの：

## 【化28】



および



(式中、 $R^7$ 、n、およびXは、上述の通りであってもよい。)  
が含まれる。

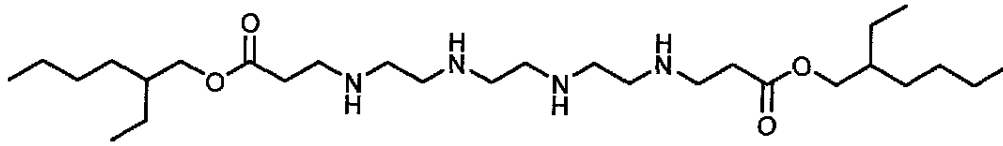
## 【0023】

構造(II)の特定の例は、nが少なくとも3であるもの、例えば3または4、または最大6であるものであり、そして/あるいは各 $R^7$ が、直鎖および分枝状の $C_6 \sim C_8$ のアルキルおよびアルケニル基から選択されるものである。一実施形態では、アミノ-カルボキシレート化合物は、nが3~6または3~4であり、 $R^7$ が、直鎖および分枝状の $C_6 \sim C_{12}$ または $C_6 \sim C_8$ のアルキルおよびアルケニル基から選択される、アミノエステルである。

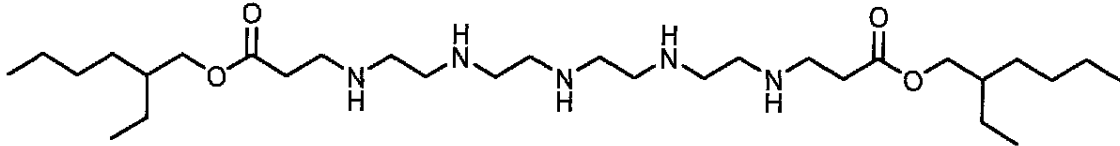
【0024】

構造(II)の例には、構造(IV)~(VII)：

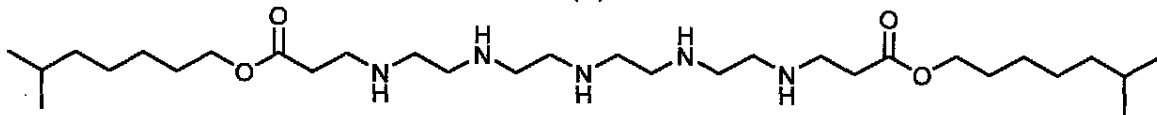
【化3】



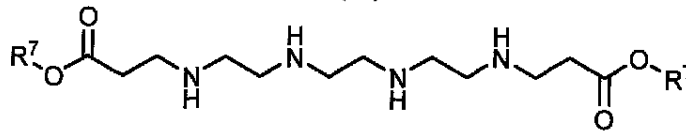
(IV)



(V)



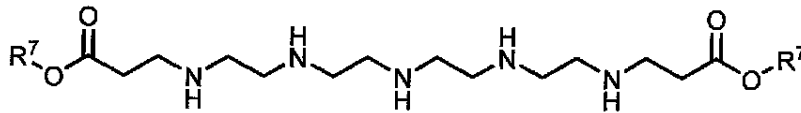
(VI)



(式中、各R7はC10~C12アルキルである)

(VII)

および



(式中、各R7はC10~C12アルキルである)

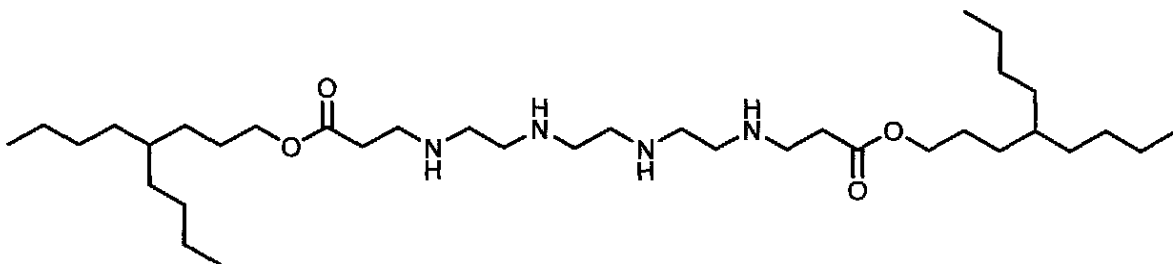
(VIII)

ものが含まれる。

【0025】

構造(VII)の例には：

【化4】



(IX)

および

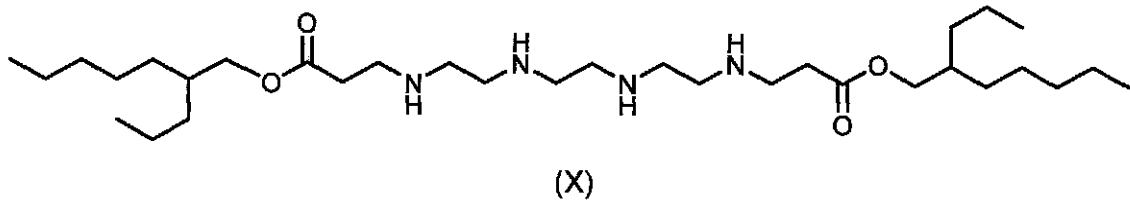
10

20

30

40

## 【化5】



などの分枝状アルキル基が含まれる。

## 【0026】

一実施形態では、構造(II)および(VII)のアミノ-エステルは、4から14個の炭素原子、6から12個の炭素原子、または8から10個の炭素原子を含有する分枝状脂肪族基のエステルであってもよい。適切なアルキル基の例には、ブチル、イソブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、アミル、ヘプチル、オクチル、イソ-オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、デシル、イソ-デシル、ウンデシル、ドデシル、2-プロピルヘプチル、トリデシル、イソトリデシル、テトラデシル、4-メチル-2-ペンチル、プロピルヘプチル、およびこれらの組合せが含まれる。

10

## 【0027】

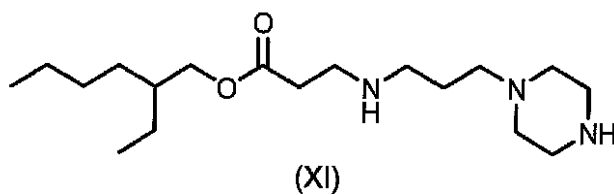
構造(III)の特定の例は、nが1から4、例えば1もしくは2であり、そして/あるいは各 $R^7$ が、 $C_6 \sim C_8$ のアルキルおよびアルケニル基から選択され、そして/あるいはXが、H、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $-(CH_2)_p-COOR^8$ 、および $-(CH_2)_p-NHR^8$ から選択され、そして/あるいはpが2であり、そして/あるいは $R^8$ が、H、および $-(CH_2)_p-COOR^9$  (式中、 $R^9$ は、Hおよび $C_1 \sim C_4$ アルキルから選択されてもよい。)から選択されるものである。

20

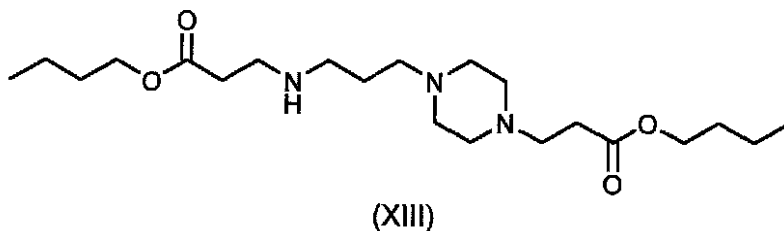
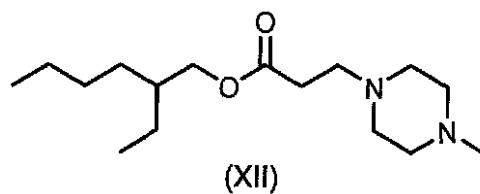
## 【0028】

構造(III)の例には、構造(XI)~(XIII)：

## 【化6】



30



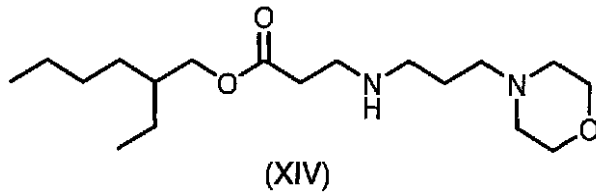
40

のものが含まれる。

## 【0029】

環状構造の他の例には、4位のNがOで置き換えられたもの、例えば：

## 【化7】



が含まれる。

## 【0030】

一実施形態では、アミノ-カルボキシレート化合物は、最大750、例えば最大700、または最大650、または最大600の重量平均分子量を有する。一部の実施形態では、重量平均分子量は、少なくとも250または少なくとも275、または少なくとも300、または少なくとも400である。

10

## 【0031】

一部の実施形態では、アミノ-カルボキシレート化合物は、水素化された複素環式窒素基を含まない。

## 【0032】

一部の実施形態では、アミノ-カルボキシレート化合物は、完全飽和しており、アルケニル基を含まない。

アミノ-カルボキシレート化合物を形成する方法

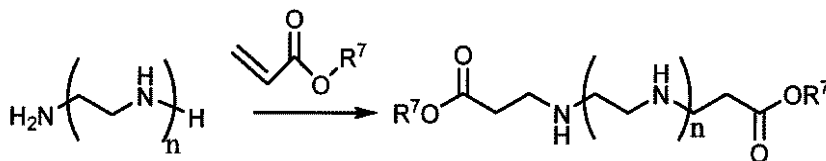
20

## 【0033】

例示的な実施形態では、アミノ-カルボキシレート化合物は、ポリ(アルキルアミン)などのポリアミンと、エチレン系不飽和エステルまたはカルボン酸アミドなどのアシル化剤との、マイケル付加によって調製される。アクリル酸エステルを使用する反応の例を、以下のスキーム1に示す。

スキーム1

## 【化29】



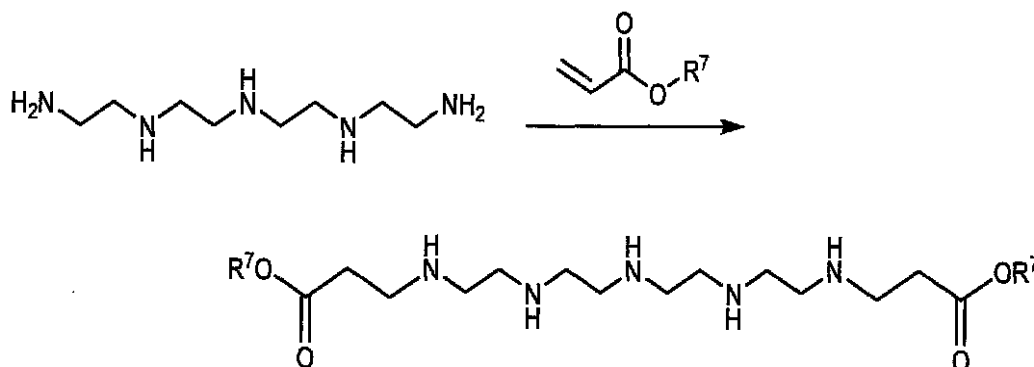
30

## 【0034】

特定の例を、スキーム2に示す。

スキーム2

## 【化9】



40

## 【0035】

上記において、nおよびR<sup>7</sup>は上述の通りである。特定の例では、R<sup>7</sup>はイソ-オクチ

50

ルまたは 2 - エチルヘキシルである。

【 0 0 3 6 】

反応は、溶媒中で実行されてもよく、ジルコニウム ( Z r ) 系触媒などの触媒を用いてもよく、触媒が存在しない状態で実行されてもよい。適切な Z r 系触媒は、Z r O C l<sub>2</sub> の水溶液とモンモリロナイトクレイなどの基質とを、加熱しながら合わせ、その後、乾燥することによって調製されてもよい。反応物および触媒の相対量は、当業者に明らかである範囲内で変化されてもよい。エステルおよびアミンは、約 1 : 1 のモル比で使用されてもよく、あるいは、一方の反応物または他方のモル数が僅かに過剰であってもよく、例えば、エステル : アミンの比が 0 . 9 : 1 から 1 . 2 : 1、または 1 : 1 から 1 . 1 : 1、または 1 . 0 2 : 1 から 1 . 0 8 : 1 である。Z r 触媒の量は、使用される場合 ( 担体材料を除いて )、例えば反応物 ( アミン + エステル ) 1 0 0 g 当たり 0 . 5 から 5 g であってもよく、または反応物 1 0 0 g 当たり 1 から 4 g、もしくは 2 から 3 g である。

10

【 0 0 3 7 】

マイケル付加反応は、1 0 から 3 3 の温度で、あるいは 1 5 から 3 0、もしくは 1 8 から 2 7、もしくは 2 0 から 2 5 で、またはさらに他の実施形態では、1 0 から 8 0、もしくは 1 5 から 7 0、もしくは 1 8 から 6 0、もしくは 2 0 から 5 5、もしくは 2 5 から 5 0、もしくは 3 0 から 5 0、もしくは 4 5 から 5 5 で実行されてもよい。溶媒は、望む場合には反応中に使用されてもよく、適切な溶媒は、メタノールなどのアルコールまたはその他のプロトン性溶媒であってもよい。そのような溶媒が存在する場合、溶媒は、全反応混合物 ( 溶媒を含む ) の 5 から 8 0 w t . %、例えば 1 0 から 7 0 w t . % または 1 2 から 6 0 w t . % または 1 5 から 5 0 w t . % または 1 8 から 4 0 w t . % または 2 0 から 3 0 w t . %、または 1 8 から 2 5 w t . %、または約 2 0 w t . % の量で存在していてもよい。そのような溶媒の存在は、高い反応速度をもたらしてもよく、より低い温度での反応を容易にしてもよい。特定の最適条件は、用いられる材料に応じて変化してもよく、当業者により決定することができる。反応の終わりに、触媒を濾過によって除去してもよく、存在する場合には触媒を真空下の蒸発によって除去してもよい。溶媒は、最高 4 0、または最高 3 5、または最高 3 0、または最高 2 7、または最高 2 5 の温度で、真空下で除去されてもよい。

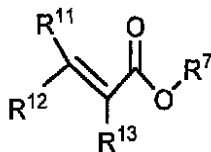
20

【 0 0 3 8 】

本明細書で有用な、適切なエチレン系不飽和エステルおよびカルボン酸アミドには、一般式：

30

【 化 1 0 】



( 式中、R<sup>1 3</sup> は、水素またはメチルであり、R<sup>1 1</sup> および R<sup>1 2</sup> は、それぞれ独立して、水素、1 から 1 2 個の炭素原子を有するアルキル基、または式 - C O O R<sup>1 4</sup> ( 式中、R<sup>1 4</sup> は、水素、または 1 から 1 2 個もしくは 1 ~ 6 個の炭素原子を有するアルキル基、またはその高級同族体である。 ) の基である。 ) により表されるものが含まれる。

40

【 0 0 3 9 】

適切なエチレン系不飽和エステルの例には、( メタ ) アクリレート、フマレート、およびマレエートであって飽和アルコールから誘導されたもの、例えば、2 - エチルヘキシル ( メタ ) アクリレート、ヘプチル ( メタ ) アクリレート、2 - t e r t - ブチルヘプチル ( メタ ) アクリレート、オクチル ( メタ ) アクリレート、3 - イソプロピルヘプチル ( メタ ) アクリレート、ノニル ( メタ ) アクリレート、デシル ( メタ ) アクリレート、ウンデシル ( メタ ) アクリレート ; および対応するフマレートおよびマレエートが含まれる。「 ( メタ ) アクリレート」という表現は、メタクリレートおよびアクリレートならびにこれ

50

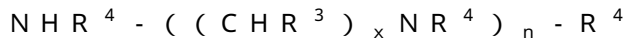
ら 2 種の混合物も包含する。

【 0 0 4 0 】

得られる化合物の T B N は、アクリル酸エステルの選択を通して調節することができる。

【 0 0 4 1 】

エステルおよび/またはアミノエステルと反応するポリアミンは、一般式：



(式中、x、n、R<sup>3</sup>、および R<sup>4</sup> は、上述の通りであり、または末端基が互いに結合されて環を形成する。)

によって表されてもよい。

10

【 0 0 4 2 】

このタイプの適切なポリアミンには、脂肪族ポリアミン、例えばポリエチレンジアミン、ポリプロピレンジアミン、ポリブチレンジアミン、およびポリペンチレンジアミンと、複素環式ポリアルキルアミン、例えばピペラジンおよび N - アリアルキル置換ピペラジンが含まれる。

【 0 0 4 3 】

ポリ(アルキルアミン)の特定の例には、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン(DETA)、トリエチレントトラミン(TETA)、tris-(2-アミノエチル)アミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、トリプロピレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ヘキサエチレンヘプタミン、ペンタエチレンヘキサミン、およびこれらの混合物が含まれる。特に有用なポリアミンは、構造(II)の化合物の場合には、4~8個の窒素基、例えば4~5個の窒素基を持つ、線状エチレンポリアミンである。

20

【 0 0 4 4 】

上述のポリアルキルアミン(polyakylamines)の2種またはそれ超を縮合することによって得られる高級同族体も、同様に有用である。

【 0 0 4 5 】

ポリエチレンジアミン(polyethylenamines)は、二塩化エチレンとアンモニアとの反応によって、またはエチレンジアミンと、水またはアンモニアなどの開環試薬との反応によって、調製することができる。これらの反応は、ピペラジンなどの環状縮合生成物を含めたポリアルキルアミンの複合混合物の生成をもたらす。

30

【 0 0 4 6 】

その他の有用なタイプのポリアミン混合物は、残留物として「ポリアミンボトムス」としばしば呼ばれるものが残るように、上述のポリアミン混合物を取り除くことによって得られるものである。一般に、アルキレンポリアミンボトムスは、200 よりも下で、2% (重量で)未満、通常は1% (重量で)未満の材料沸騰(material boiling)を有すると特徴付けることができる。したがって典型的な生成物は、DETAおよびTETAなどの少量のより低級のアミン(lighter amine)を含有し、混合物の大部分はテトラエチレンペンタミンおよびペンタエチレンヘキサミンおよびそれよりも高級(重量で)であってもよい。これらのアルキレンポリアミンボトムスは、環状縮合生成物、例えばピペラジンと、ジエチレントリアミンおよびトリエチレントトラミンなどの高級類似体を含んでいてもよい。

40

【 0 0 4 7 】

これらのアルキレンポリアミンボトムスは、アシル化剤と単独で反応することができ、あるいは、これらはその他のアミン、ポリアミン、またはこれらの混合物と共に使用することができる。

【 0 0 4 8 】

別の有用なポリアミンは、少なくとも1種のヒドロキシ化合物と、少なくとも1つの第1級または第2級アミノ基を含有する少なくとも1種のポリアミン反応物との、縮合反応の生成物である。ヒドロキシ化合物は、多価アルコールまたは多価アミンであってもよい。アルコールの例には、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、およびテトラ

50

エチレングリコールを含むエチレングリコール；ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、およびテトラプロピレングリコールを含むプロピレングリコール；グリセロール；ブタンジオール；ヘキサジオール；ソルビトール；アラビトール；マンニトール；スクロース；フルクトース；グルコース；シクロヘキサジオール；エリスリトール；ならびにジペンタエリスリトールおよびトリペンタエリスリトールを含むペンタエリスリトールが含まれる。しばしばポリオールは、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセロール、ソルビトール、ペンタエリスリトール、またはジペンタエリスリトールである。多価アミンの例には、トリ - (ヒドロキシプロピル) アミン、tris - (ヒドロキシメチル) アミノメタン、2 - アミノ - 2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、N, N, N', N' - テトラキス (2 - ヒドロキシプロピル) エチレンジアミン、および N, N, N', N' - テトラキス (2 - ヒドロキシエチル) エチレンジアミンが含まれる。

10

#### 【0049】

多価アルコールまたはアミンと反応して縮合生成物を形成するポリアミンには、トリエチレンテトラミン (TETA)、テトラエチレンペンタミン (TEPA)、ペンタエチレンヘキサミン (PEHA)、および上述の「アミンボトムス」などのポリアミンの混合物が含まれる。

#### 【0050】

ポリアミン反応物とヒドロキシ化合物との縮合反応は、高温で、通常は60 から265 (例えば、220 から250 ) で、酸触媒の存在下で実行される。

20

#### 潤滑組成物

#### 【0051】

アミノ - カルボキシレート化合物は、少なくとも0.5 wt. %の濃度で潤滑組成物中に存在していてもよく、最大20 wt. %の濃度で存在していてもよい。例えば、アミノ - カルボキシレート化合物の濃度は、少なくとも1 wt. %、または少なくとも5 wt. %、または少なくとも10 wt. %、または少なくとも15 wt. %であってもよい。化合物は、単独でまたはその他の添加剤と共におよびより少ない量の油と共に、濃縮物中に存在していてもよい。濃縮物において、化合物の量は、潤滑組成物中の濃度の少なくとも2倍または少なくとも3倍であってもよい。潤滑組成物において、その量は、少なくとも1.0、または少なくとも5、または少なくとも10のTBNを潤滑組成物に提供するの

30

#### 【0052】

アミノ - カルボキシレート化合物に加え、例示的な潤滑組成物には、潤滑粘度の油と、任意選択で、完全に配合された潤滑組成物 (例えば船用ディーゼルシリンダ潤滑剤) の性能特性を提供するのに適した1種または複数の追加の性能添加剤とが含まれる。これらの追加の性能添加剤の例には、(過塩基化) 清浄剤、粘度調整剤、摩擦調整剤、酸化防止剤、分散剤、耐摩耗 / 抗スカuffing剤、金属不活性化剤、極圧添加剤、抑泡剤、抗乳化剤、流動点降下剤、腐食防止剤、およびシール膨潤剤などが含まれ、これらは単独でまたは組み合わせて使用されてもよい。

#### 潤滑粘度の油

40

#### 【0053】

潤滑組成物は、その少量または大量成分として、例えば潤滑組成物の少なくとも5 wt. %、または少なくとも10 wt. %、または少なくとも20 wt. %、または少なくとも30 wt. %、または少なくとも40 wt. %、または少なくとも60 wt. %、または少なくとも80 wt. %の潤滑粘度の油を含んでいてもよい。

#### 【0054】

適切な油には、天然油および合成油、水素化分解、水素化、および水素化仕上げから誘導された油、未精製油、精製油、再精製油、またはこれらの混合物が含まれる。未精製油、精製油、および再精製油と、天然油および合成油は、例えばWO2008 / 147704および米国公開第2010 / 197536号に記載されている。合成油は、Fisch

50

er-Tropsch反応によって生成されてもよく、典型的には水素異性化Fischer-Tropsch炭化水素または蠟であってもよい。油は、Fischer-Tropschガスツリーキッド合成手順ならびにその他のガスツリーキッド手順によって調製されてもよい。

【0055】

潤滑粘度の油は、「Appendix E - API Base Oil Interchangeability Guidelines for Passenger Car Motor Oils and Diesel Engine Oils」(2008年4月版)、セクション1.3 副題1.3、「Base Stock Categories」で指定されるように定義されてもよい。API指針は、米国特許第7,285,516号にもまとめられている。5つの基油グループは、下記の通りである：グループI(硫黄含量 $> 0.03 \text{ wt. } \%$ 、および/または $< 90 \text{ wt. } \%$ の飽和分、粘度指数 $80 \sim 120$ )；グループII(硫黄含量 $0.03 \text{ wt. } \%$ 、および $90 \text{ wt. } \%$ の飽和分、粘度指数 $80 \sim 120$ )；グループIII(硫黄含量 $0.03 \text{ wt. } \%$ 、および $90 \text{ wt. } \%$ の飽和分、粘度指数 $120$ )；グループIV(全てポリアルファオレフィン(PAO))；およびグループV(グループI、II、III、またはIVに含まれていないその他全て)。例示的な潤滑粘度の油には、APIグループI、グループII、グループIII、グループIV、グループVの油、またはこれらの混合物が含まれる。一部の実施形態では、潤滑粘度の油は、APIグループI、グループII、グループIII、もしくはグループIVの油、またはこれらの混合物である。一部の実施形態では、潤滑粘度の油は、APIグループI、グループII、もしくはグループIIIの油、またはこれらの混合物である。一実施形態では、潤滑粘度の油は、APIグループII、グループIIIの鉱油、グループIVの合成油、またはこれらの混合物であってもよい。一部の実施形態では、潤滑組成物の少なくとも $5 \text{ wt. } \%$ 、または少なくとも $10 \text{ wt. } \%$ 、または少なくとも $20 \text{ wt. } \%$ 、または少なくとも $40 \text{ wt. } \%$ がポリアルファオレフィン(グループIV)である。

【0056】

潤滑粘度の油は、 $100$  で最大 $30 \text{ mm}^2 / \text{s}$ または最大 $25 \text{ mm}^2 / \text{s}$ (cSt)の動粘度を有していてもよく、 $100$  で少なくとも $12 \text{ mm}^2 / \text{s}$ であり得、他の実施形態では少なくとも $15 \text{ mm}^2 / \text{s}$ であり得る。本明細書で使用される動粘度は、ASTM D445-14、「Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)」、ASTM International、West Conshohocken、PA、2003年、DOI: 10.1520/D0445-14により $100$  で決定され、KV $_{100}$ と呼んでもよい。

【0057】

2行程船用ディーゼルエンジンに使用するのに適したシリンダ油の粘度グレードは、SAE-40からSAE-60であってもよく、 $12.5$ から $26 \text{ mm}^2 / \text{s}$ のKV $_{100}$ に対応する。SAE-50グレードの油は、例えば、KV $_{100}$ が $16.3 \sim 21.9 \text{ mm}^2 / \text{s}$ である。2行程船用ディーゼルエンジンのシリンダ油は、 $19$ から $21.5 \text{ mm}^2 / \text{s}$ のKV $_{100}$ を実現するように配合されてもよい。この粘度は、添加剤と、基油、例えばニュートラルソルベント(例えば500NSまたは600NS)などのグループIの鉱油系ベースおよびブライトストックベースを含有する基油との、混合物によって得ることができる。グレードSAE 50に適合した粘度を、添加剤との混合物中で有する、鉱油系もしくは合成系のベースまたは植物由来のベースの任意のその他の組合せを、使用することができる。

【0058】

例として、低速2行程船用ディーゼルエンジン用のシリンダ潤滑剤として使用するのに適した油配合物は、BSSタイプのグループI基油を $18$ から $25 \text{ wt. } \%$ (蒸留残留物、KV $_{100}$ は約 $28 \sim 32 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 、 $15$ での密度は $895 \sim 915 \text{ kg} / \text{m}^3$ )と、SN600タイプのグループIの基油を $50$ から $60 \text{ wt. } \%$ (蒸留物、 $15$ での密度は $880 \sim 900 \text{ kg} / \text{m}^3$ 、KV $_{100}$ は約 $12 \text{ mm}^2 / \text{s}$ )含有する。

10

20

30

40

50

## 【0059】

ある特定の実施形態では、潤滑組成物は、合成エステルベース流体を含有していてもよい。合成エステルは、100 で測定される動粘度が  $2.5 \text{ mm}^2/\text{s}$  から  $30 \text{ mm}^2/\text{s}$  であってもよい。一実施形態では、潤滑組成物は、KV<sub>100</sub> が少なくとも  $5.5 \text{ mm}^2/\text{s}$  または少なくとも  $6 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、または少なくとも  $8 \text{ mm}^2/\text{s}$  の合成エステルベース流体を 50 wt. % 未満含む。

## 【0060】

例示的な合成油には、ポリアルファオレフィン、ポリエステル、ポリアクリレート、およびポリメタクリレート、ならびにこれらのコポリマーが含まれる。例示的な合成エステルには、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、およびアルケニルマロン酸から選択される）とアルコール（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、およびプロピレングリコールから選択される）とのエステルが含まれる。これらエステルの特定の例には、アジピン酸ジブチル、セバシン酸ジ(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、セバシン酸ジエシコシル、リノール酸ダイマーの2-エチルヘキシルジエステル、および複合エステル（セバシン酸 1 mol をテトラエチレングリコール 2 mol および 2-エチルヘキサン酸 2 mol と反応させることによって形成される）が含まれる。

## 【0061】

合成油として有用なエステルには、 $C_5$  から  $C_{12}$  モノカルボン酸およびポリオールから作製されたものと、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、およびトリペンタエリスリトールなどのポリオールエーテルから作製されたものも含まれる。エステルは、商標名 Priolube 1976 (商標) ( $C_{18}$ -アルキル-COO- $C_{20}$  アルキル) の下で入手可能であるようなモノエステルであり得る。

## 【0062】

合成エステル基油は、本発明の潤滑組成物中に、この組成物の 50 wt. % 未満、またはこの組成物の 40 重量% 未満、または 35 重量% 未満、または 28 重量% 未満、または 21 重量% 未満、または 17 重量% 未満、または 10 重量% 未満、または 5 重量% 未満の量で存在していてもよい。一実施形態では、本発明の潤滑組成物は、KV<sub>100</sub> が少なくとも  $5.5 \text{ mm}^2/\text{s}$  である合成エステルベース流体を含まない3001または実質的に含まない。

## 【0063】

例示的な天然油には、動物油および植物油、例えば長鎖脂肪酸エステルが含まれる。その例には、アマニ油、ヒマワリ油、ゴマ油、牛脂油、ラード油、パーム油、ヒマシ油、綿実油、トウモロコシ油、ピーナツ油、ダイズ油 (soybean oil)、オリーブ油、鯨油、メンハーデン油、イワシ油、ココナツ油、パーム核油、パパス油、菜種油、およびダイズ油 (soya oil) が含まれる。

## 【0064】

存在する潤滑粘度の油の量は、典型的には、例示的なアミノ-カルボキシレート化合物およびその他の性能添加剤の量の合計を 100 重量% から差し引いた後に残る残分である。

清浄剤

## 【0065】

潤滑組成物は、任意選択でさらに、少なくとも1種の清浄剤を含む。本明細書で有用な例示的な清浄剤には、過塩基化金属含有清浄剤が含まれる。金属含有清浄剤の金属は、亜鉛、ナトリウム、カルシウム、バリウム、またはマグネシウムであってもよい。過塩基化

10

20

30

40

50

金属含有清浄剤は、スルホネート、非硫黄含有フェネート、硫黄含有フェネート、サリキサレート、サリチレート、およびこれらの混合物、またはこれらのホウ素化 (borated) 同等物から選択されてもよい。過塩基化清浄剤は、ホウ酸などのホウ素化剤でホウ素化されてもよい。

【0066】

過塩基化金属含有清浄剤は、例えば米国特許第6,429,178号;第6,429,179号;第6,153,565号;および第6,281,179号に記載されるような、フェネートおよび/またはスルホネート成分、例えばフェネート/サリチレート、スルホネート/フェネート、スルホネート/サリチレート、スルホネート/フェネート/サリチレートを含めた、混合界面活性剤系と共に形成された「混成」清浄剤を含んでいてもよい。混成スルホネート/フェネート清浄剤が用いられる場合、混成清浄剤は、同様の量のフェネートおよびスルホネート石けんをそれぞれ導入する個別のフェネートおよびスルホネート清浄剤の量に等しいと見なすことができる。

10

【0067】

例示的な過塩基化金属含有清浄剤は、スルホネート、フェネート (硫黄含有および非硫黄含有フェネートを含む)、サリキサレート、およびサリチレートの亜鉛、ナトリウム、カルシウム、およびマグネシウムの塩を含む。そのような過塩基化されたスルホネート、サリキサレート、フェネート、およびサリチレートは、全塩基価が120から700、または250から600、または300から500 (油不含基準で) であってもよい。

【0068】

過塩基化スルホネート清浄剤は、金属比が12から20未満、または12から18、または20から30、または22から25であってもよい。

20

【0069】

典型的には、過塩基化金属含有清浄剤は、スルホネート、フェネート、硫黄含有フェネート、サリキサレート、またはサリチレートの亜鉛、ナトリウム、カルシウム、またはマグネシウムの塩であってもよい。過塩基化されたスルホネート、サリキサレート、フェネート、およびサリチレートは、典型的には120から700 TBNの全塩基価を有する。過塩基化スルホネートは、典型的には120から700、または250から600、または300から500 (油不含基準で) の全塩基価を有する。

【0070】

過塩基化スルホネート清浄剤は、12から20未満、または12から18、または20から30、または22から25の金属比を有していてもよい。

30

【0071】

例示的なスルホネート清浄剤は、直鎖および分枝状のアルキルベンゼンスルホネート清浄剤、およびそれらの混合物を含み、例えば米国公開第2005065045号に記載されているように少なくとも8の金属比を有していてもよい。直鎖状アルキルベンゼンは、直鎖上のいずれかの場所、通常は2、3、または4位に結合されたベンゼン環を有していてもよく、またはそれらの混合物であってもよい。直鎖状アルキルベンゼンスルホネート清浄剤は、燃費の改善を支援するのに特に有用であり得る。

【0072】

一実施形態では、アルキルベンゼンスルホネート清浄剤は、分枝状アルキルベンゼンスルホネート、直鎖アルキルベンゼンスルホネート、またはこれらの混合物であってもよい。

40

【0073】

一実施形態では、潤滑組成物は、直鎖アルキルベンゼンスルホネート清浄剤を含まなくてもよい。スルホネート清浄剤は、米国公開第20080119378号に開示されるような、1種または複数の油溶性アルキルトルエンスルホネート化合物の金属塩であってもよい。

【0074】

潤滑組成物は、少なくとも0.01wt.%もしくは少なくとも0.1wt.%の清浄

50

剤を含んでいてもよく、または一部の実施形態では、最大2wt.%もしくは最大1wt.%の清浄剤を含んでいてもよい。

#### 酸化防止剤

##### 【0075】

潤滑組成物は、任意選択で、少なくとも1種の酸化防止剤をさらに含む。本明細書で有用な例示的な酸化防止剤は、フェノール系およびアミン系の酸化防止剤、例えばジアリールアミン、アルキル化ジアリールアミン、ヒンダードフェノール、およびこれらの混合物を含む。ジアリールアミンまたはアルキル化ジアリールアミンは、フェニル- -ナフチルアミン(PANA)、アルキル化ジフェニルアミン、アルキル化フェニルナフチルアミン、またはこれらの混合物であってもよい。例示的なアルキル化ジフェニルアミンには、ジニルジフェニルアミン、ノニ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、ジデシルジフェニルアミン、デシルジフェニルアミン、およびこれらの混合物が含まれる。例示的なアルキル化ジアリールアミンには、オクチルフェニルナフチルアミン、ジオクチルフェニルナフチルアミン、ノニルフェニルナフチルアミン、ジニルフェニルナフチルアミン、デシルフェニルナフチルアミン、およびジデシルフェニルナフチルアミンが含まれる。ヒンダードフェノール酸化防止剤は、しばしば、第2級ブチルおよび/または第3級ブチル基を立体障害基として含有する。フェノール基は、ヒドロカルビル基(例えば、直鎖または分枝状のアルキル)、および/または第2の芳香族基に結合された架橋基で、さらに置換されてもよい。適切なヒンダードフェノール酸化防止剤の例には、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、4-メチル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、4-エチル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、4-プロピル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、4-ブチル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、および4-ドデシル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノールが含まれる。一実施形態では、ヒンダードフェノール酸化防止剤は、米国特許第6,559,105号に記載されるものなどのエステルであってもよい。1つのそのようなヒンダードフェノールエステルは、Cibaから得ることができるIrganox(商標)L-135として販売されている。

##### 【0076】

存在する場合には、潤滑組成物は、少なくとも0.1wt.%または少なくとも0.5wt.%、または少なくとも1wt.%の酸化防止剤を含んでいてもよく、一部の実施形態では、最大3wt.%、または最大2.75wt.%、または最大2.5wt.%の酸化防止剤を含んでいてもよい。

#### 分散剤

##### 【0077】

潤滑組成物は、任意選択で、例示的な化合物以外の少なくとも1種の分散剤をさらに含む。例示的な分散剤には、スクシンイミド分散剤、Mannich分散剤、スクシンアミド分散剤、およびポリオレフィンコハク酸エステル、アミド、およびエステル-アミド、ならびにこれらの混合物が含まれる。スクシンイミド分散剤は、存在する場合には、カチオンMに有用であると記載されたスクシンイミドに関して既に述べた通りであってもよい。

##### 【0078】

スクシンイミド分散剤は、脂肪族ポリアミンまたはその混合物から誘導されてもよい。脂肪族ポリアミンは、エチレンポリアミン、プロピレンポリアミン、ブチレンポリアミン、またはこれらの混合物であってもよい。一実施形態では、脂肪族ポリアミンは、エチレンポリアミンであってもよい。一実施形態では、脂肪族ポリアミンは、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリアミンスチルボトムス、およびこれらの混合物から選択されてもよい。

##### 【0079】

一実施形態では、分散剤は、ポリオレフィンコハク酸エステル、アミド、またはエステ

ル - アミドであってもよい。ポリオレフィンコハク酸エステル - アミドは、上述のアルコール（ペンタエリスリトールなど）およびポリアミンと反応したポリイソブチレンコハク酸であってもよい。例示的なポリオレフィンコハク酸エステルには、ペンタエリスリトールのポリイソブチレンコハク酸エステルおよびこれらの混合物が含まれる。

【0080】

分散剤は、N - 置換長鎖アルケニルスクシンイミドであってもよい。N - 置換長鎖アルケニルスクシンイミドの例は、ポリイソブチレンスクシンイミドである。典型的には、ポリイソブチレン（そこからポリイソブチレンコハク酸無水物が誘導される）は、350から5000、または550から3000または750から2500の数平均分子量を有する。スクシンイミド分散剤およびそれらの調製は、例えば、米国特許第3,172,892号、第3,219,666号、第3,316,177号、第3,340,281号、第3,351,552号、第3,381,022号、第3,433,744号、第3,444,170号、第3,467,668号、第3,501,405号、第3,542,680号、第3,576,743号、第3,632,511号、第4,234,435号、米国再発行特許発明第26,433号、および米国特許第6,165,235号、および第7,238,650号、ならびに欧州特許出願第0355895A号に開示されている。

10

【0081】

スクシンイミド分散剤は、ポリイソブチレンスクシンイミドを含んでいてもよく、このポリイソブチレン（そこからポリイソブチレンスクシンイミドが誘導される）は、350

20

【0082】

例示的な分散剤は、様々な剤のいずれかと反応させることによる従来の方法によって、後処理されてもよい。これらの剤の中には、ホウ素化合物（ホウ酸など）、尿素、チオ尿素、ジメルカプトチアジアゾール、二硫化炭素、アルデヒド、ケトン、テレフタル酸などのカルボン酸、炭化水素置換コハク酸無水物、マレイン酸無水物、ニトリル、エポキシド、およびリン化合物がある。一実施形態では、後処理された分散剤はホウ素化される。一実施形態では、後処理された分散剤をジメルカプトチアジアゾールと反応させる。一実施形態では、後処理された分散剤をリン酸または亜リン酸と反応させる。一実施形態では、後処理された分散剤をテレフタル酸およびホウ酸と反応させる（米国公開第2009/0054278号に記載されるように）。

30

【0083】

存在する場合には、潤滑組成物は、少なくとも0.01wt.%、または少なくとも0.1wt.%、または少なくとも0.5wt.%、または少なくとも1wt.%の分散剤を含んでいてもよく、一部の実施形態では、最大20wt.%、または最大15wt.%、または最大10wt.%、または最大6wt.%、または最大3wt.%の分散剤を含んでいてもよい。

耐摩耗剤

【0084】

潤滑組成物は、任意選択でさらに、少なくとも1種の耐摩耗剤を含む。本明細書で使用するのに適した、適切な耐摩耗剤の例には、チタン化合物、タルトレート、タルトリミド、リン化合物の油溶性アミン塩、硫化オレフィン、金属ジヒドロカルビルジチオホスフェート（ジアルキルジチオリン酸亜鉛など）、ホスファイト（亜リン酸ジブチルなど）、ホスホネート、チオカルバメート含有化合物、例えばチオカルバミン酸エステル、チオカルバミン酸アミド、チオカルバミン酸エーテル、アルキレン結合チオカルバメート、およびビス（S - アルキルジチオカルバミル）ジスルフィドが含まれる。耐摩耗剤は、一実施形態では、米国公開第2006/0079413号；第2006/0183647号；および第2010/0081592号に記載されるように、タルトレートまたはタルトリミドを含んでいてもよい。タルトレートまたはタルトリミドは、アルキルエステル基を含有していてもよく、このアルキル基上の炭素原子の合計は少なくとも8個である。耐摩耗剤は

40

50

、一実施形態では、米国公開第20050198894号に開示されるようなシトレートを含んでいてもよい。

【0085】

潤滑組成物は、一実施形態では、リン含有耐摩耗剤をさらに含んでいてもよい。例示的なリン含有耐摩耗剤には、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、ホスファイト、ホスフェート、ホスホネート、およびリン酸アンモニウム塩、ならびにこれらの混合物が含まれる。

【0086】

存在する場合には、潤滑剤は、少なくとも0.01wt.%、または少なくとも0.1wt.%、または少なくとも0.5wt.%の耐摩耗剤を含んでいてもよく、一部の実施形態では、最大3wt.%、または最大1.5wt.%、または最大0.9wt.%の耐摩

10

油溶性チタン化合物

【0087】

潤滑組成物は、耐摩耗剤、摩擦調整剤、酸化防止剤、堆積制御添加剤、またはこれらの機能の1つより多くとして機能し得る、1種または複数の油溶性チタン化合物を含んでいてもよい。例示的な油溶性チタン化合物は、米国特許第7,727,943号および米国公開第2006/0014651号に開示されている。例示的な油溶性チタン化合物には、チタン(IV)アルコキシド、例えばチタン(IV)イソプロポキシドおよびチタン(IV)2エチルヘキソキシドが含まれる。そのようなアルコキシドは、1価アルコール、ピシナル1,2-ジオール、ポリオール、またはこれらの混合物から形成されてもよい。1価アルコキシドは、2から16個、または3から10個の炭素原子を有していてもよい。一実施形態では、チタン化合物は、ピシナル1,2-ジオールまたはポリオールのアルコキシドを含む。1,2-ピシナルジオールは、グリセロールの脂肪酸モノエステルを含み、この脂肪酸は例えばオレイン酸であってもよい。他の例示的な油溶性チタン化合物には、カルボン酸チタン、例えばネオデカン酸チタンが含まれる。

20

【0088】

潤滑組成物中に存在する場合、油溶性チタン化合物の量は、耐摩耗剤の部分として含まれる。

極圧(E P)剤

【0089】

潤滑組成物は、極圧剤を含んでいてもよい。油に可溶性の例示的な極圧剤は、硫黄-およびクロロ硫黄-含有EP剤、分散剤(典型的にはスクシンイミド分散剤)のジメルカプトチアジアゾールまたはCS<sub>2</sub>誘導体、塩素化炭化水素EP剤の誘導体、ならびにリンEP剤を含む。そのようなEP剤の例には、塩素化蠟；硫化オレフィン(硫化イソブチレンなど)、ヒドロカルビル置換2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールおよびそのオリゴマー、有機スルフィドおよびポリスルフィド、例えばジベンジルジスルフィド、ビス-(クロロベンジル)ジスルフィド、ジブチルテトラスルフィド、オレイン酸の硫化メチルエステル、硫化アルキルフェノール、硫化ジペンテン、硫化テルペン、および硫化Diels-Alder付加物；ホスホ硫化炭化水素、例えば硫化リンとテレピンまたはオレイン酸メチルとの反応生成物；リンエステル、例えば亜リン酸二炭化水素および亜リン酸三炭化水素、例えば亜リン酸ジブチル、亜リン酸ジヘプチル、亜リン酸ジシクロヘキシル、亜リン酸ペンチルフェニル；亜リン酸ジペンチルフェニル、亜リン酸トリデシル、亜リン酸ジステアリル、およびポリプロピレン置換フェノールホスファイト；金属チオカルバメート、例えばジオクチルジチオカルバミン酸亜鉛およびバリウムヘプチルフェノール二酸；アルキルリン酸およびジアルキルリン酸のアミン塩、または例えばジアルキルジチオリン酸とプロピレンオキシドとの反応生成物をその後さらにP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>と反応させたアミン塩を含む誘導体；ならびにこれらの混合物が含まれる。いくつかの有用な極圧剤は、米国特許第3,197,405号に記載されている。

30

40

【0090】

存在する場合、潤滑組成物は、少なくとも0.01wt.%、または少なくとも0.1

50

w t . %、または少なくとも 0 . 5 w t . % の極圧剤を含んでいてもよく、一部の実施形態では、最大 3 w t . %、または最大 1 . 5 w t . %、または最大 0 . 9 w t . % の極圧剤を含んでいてもよい。

#### 抑泡剤

##### 【 0 0 9 1 】

潤滑組成物は、抑泡剤を含んでいてもよい。潤滑組成物に有用であり得る抑泡剤は、ポリシロキサン；アクリル酸エチルおよびアクリル酸 2 - エチルヘキシルおよび任意選択で酢酸ビニルのコポリマー；フッ素化ポリシロキサン、リン酸トリアルキル、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、および（エチレンオキシド - プロピレンオキシド）ポリマーを含めた抗乳化剤を含む。

10

#### 粘度調整剤

##### 【 0 0 9 2 】

潤滑組成物は、粘度調整剤を含んでいてもよい。潤滑組成物に有用な粘度調整剤（場合によっては、粘度指数改良剤または粘度向上剤とも呼ぶ）は、通常、ポリイソブテン、ポリメタクリレート（PMA）、およびポリメタクリル酸エステルを含めたポリマー、ジエンポリマー、ポリアルキルスチレン、エステル化スチレン - マレイン酸無水物コポリマー、水素化アルケニルアレーン共役ジエンコポリマーと、オレフィンコポリマーまたは O C P と呼ばれるポリオレフィンである。PMA は、異なるアルキル基を有するメタクリレートモノマーの混合物から調製される。アルキル基は、1 から 1 8 個の炭素原子を含有する直鎖または分枝鎖の基のいずれであってもよい。ほとんどの PMA は、粘度調整剤なら

20

##### 【 0 0 9 3 】

存在する場合、潤滑組成物は、少なくとも 0 . 0 1 w t . %、または少なくとも 0 . 1 w t . %、または少なくとも 0 . 3 w t . %、または少なくとも 0 . 5 w t . % のポリマー粘度調整剤を含んでいてもよく、一部の実施形態では、最大 1 0 w t . %、または最大 5 w t . %、または最大 2 . 5 w t . % のポリマー粘度調整剤を含んでいてもよい。

#### 腐食防止剤および金属不活性化剤

##### 【 0 0 9 4 】

潤滑組成物は、腐食防止剤を含んでいてもよい。例示的な潤滑組成物に有用であり得る腐食防止剤 / 金属不活性化剤には、脂肪アミン、オクタン酸オクチルアミン（octylamine octanoate）、ドデセニルコハク酸または無水物およびオレイン酸などの脂肪酸とポリアミンとの縮合生成物、ベンゾトリアゾールの誘導体（例えば、トリルトリアゾール）、1 , 2 , 4 - トリアゾール、ベンゾイミダゾール、2 - アルキルジチオベンゾイミダゾール、および 2 - アルキルジチオベンゾチアゾールが含まれる。

30

#### 流動点降下剤

##### 【 0 0 9 5 】

潤滑組成物は、流動点降下剤を含んでいてもよい。例示的な潤滑組成物に有用であり得る流動点降下剤には、ポリアルファオレフィン、マレイン酸無水物 - スチレンコポリマーのエステル、ポリメタクリレート、ポリアクリレート、およびポリアクリルアミドが含まれる。

40

#### 摩擦調整剤

##### 【 0 0 9 6 】

潤滑組成物は、摩擦調整剤を含んでいてもよい。例示的な潤滑組成物に有用であり得る摩擦調整剤には、アミン、エステル、エポキシド、脂肪イミダゾリンなどの脂肪酸誘導体、カルボン酸およびポリアルキレン - ポリアミンの縮合生成物、およびアルキルリン酸のアミン塩が含まれる。摩擦調整剤は、無灰摩擦調整剤であってもよい。そのような摩擦調整剤は、典型的には、ASTM D 874 の条件に供されたときにいかなる硫酸灰分も生成しないものである。添加剤は、金属含量が潤滑組成物に関与しない場合、「非金属含有」と呼ばれる。本明細書で使用される、摩擦調整剤に関する「脂肪アルキル」または「

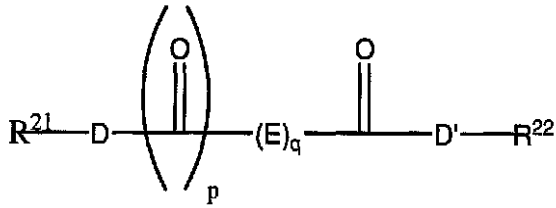
50

脂肪」という用語は、8から30個の炭素原子を有する炭素鎖、典型的には直鎖状の炭素鎖を意味する。

【0097】

一実施形態では、無灰摩擦調整剤は、式：

【化11】



10

(式中、DおよびD'は、独立して、-O-、>NH、>NR<sup>23</sup>、DおよびD'基が共に一緒になって、2個の>C=O基の間にR<sup>21</sup>-N<基を形成することによって形成されたイミド基から選択され；Eは、-R<sup>24</sup>-O-R<sup>25</sup>-、>CH<sub>2</sub>、>CHR<sup>26</sup>、>CR<sup>26</sup>R<sup>27</sup>、>C(OH)(CO<sub>2</sub>R<sup>22</sup>)、>C(CO<sub>2</sub>R<sup>22</sup>)<sub>2</sub>、および>CHOR<sup>28</sup>から選択され；R<sup>24</sup>およびR<sup>25</sup>は、独立して、>CH<sub>2</sub>、>CHR<sup>26</sup>、>CR<sup>26</sup>R<sup>27</sup>、>C(OH)(CO<sub>2</sub>R<sup>22</sup>)、および>CHOR<sup>28</sup>から選択され；qは、0から10であり、ただしq=1の場合、Eは>CH<sub>2</sub>ではなく、n=2の場合、両方のEは>CH<sub>2</sub>ではないことを前提とし；pは0または1であり；R<sup>21</sup>は、独立して、水素、または典型的には1から150個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基であり、ただしR<sup>21</sup>が水素である場合、pは0であり、qは1よりも大きくまたは1に等しいことを前提とし；R<sup>22</sup>は、典型的には1から150個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基であり；R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>、R<sup>25</sup>、R<sup>26</sup>、およびR<sup>27</sup>は、独立して、ヒドロカルビル基であり；R<sup>28</sup>は、水素、または典型的には1から150個の炭素原子、または4から32個の炭素原子、または8から24個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基である。)

20

によって表されてもよい。ある特定の実施形態では、ヒドロカルビル基R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>、およびR<sup>25</sup>は、直鎖状または主に直鎖状のアルキル基であってもよい。

【0098】

30

ある特定の実施形態では、無灰摩擦調整剤は、酒石酸、リンゴ酸、乳酸、グリコール酸、およびマンデル酸などの様々なヒドロキシ-カルボン酸の、脂肪エステル、アミド、またはイミドである。適切な材料の例には、酒石酸ジ(2-エチルヘキシル)エステル(即ち、ジ(2-エチルヘキシル)タルトレート)、ジ(C<sub>8</sub>~C<sub>10</sub>)タルトレート、ジ(C<sub>12</sub>~C<sub>15</sub>)タルトレート、ジ-オレイルタルトレート、オレイルタルトリミド、およびオレイルマレイミドが含まれる。

【0099】

ある特定の実施形態では、無灰摩擦調整剤は、アミンの長鎖脂肪酸誘導体、脂肪エステル、または脂肪エポキシド；カルボン酸およびポリアルキレン-ポリアミンの縮合生成物などの、脂肪イミダゾリン；アルキルリン酸のアミン塩；脂肪アルキルタルトレート；脂肪アルキルタルトリミド；脂肪アルキルタルトラミド；脂肪ホスホネート；脂肪ホスファイト；ホウ素化リン脂質、ホウ素化脂肪エポキシド；グリセロールエステル；ホウ素化グリセロールエステル；脂肪アミン；アルコキシ化脂肪アミン；ホウ素化アルコキシ化脂肪アミン；第3級ヒドロキシ脂肪アミンを含めたヒドロキシルおよびポリヒドロキシ脂肪アミン；ヒドロキシルアルキルアミド；脂肪酸の金属塩；アルキルサリチレートの金属塩；脂肪オキサゾリン；脂肪エトキシ化アルコール；カルボン酸およびポリアルキレンポリアミンの縮合生成物；または脂肪カルボン酸とグアニジン、アミノグアニジン、尿素、もしくはチオ尿素との反応生成物、ならびにこれらの塩から選択されてもよい。

40

【0100】

摩擦調整剤は、硫化脂肪化合物およびオレフィン、ポリオールと脂肪族カルボン酸との

50

ヒマワリ油またはダイズ油のモノエステルなどの、材料を包含していてもよい。

【0101】

別の実施形態では、摩擦調整剤は、長鎖脂肪酸エステルであってもよい。別の実施形態では、長鎖脂肪酸エステルはモノエステルであってもよく、別の実施形態では、長鎖脂肪酸エステルはトリグリセリドであってもよい。

【0102】

潤滑剤中の無灰摩擦調整剤の量は、0.1から3重量パーセント（または0.12から1.2または0.15から0.8重量パーセント）であってもよい。材料は、濃縮物中に単独でまたはその他の添加剤と共に、およびより少ない量の油と共に、存在していてもよい。濃縮物において、材料の量は、上記濃度の量の2から10倍であってもよい。

10

【0103】

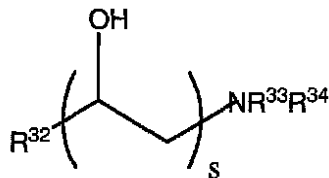
モリブデン化合物は、摩擦調整剤としても公知である。例示的なモリブデン化合物は、ジチオカルバメート部分またはリガンドを含有しない。

【0104】

窒素含有モリブデン材料は、米国特許第6,329,327号に記載されるモリブデン-アミン化合物と、米国特許第6,914,037号に記載される、モリブデン源、脂肪油、およびジアミンの反応から作製された有機モリブデン化合物とを含む。その他のモリブデン化合物は、米国公開第20080280795号に開示されている。モリブデンアミン化合物は、6価モリブデン原子を含有する化合物と、式 $NR^{29}R^{30}R^{31}$ によって表される第1級、第2級、または第3級アミンとを反応させることによって得てもよく、式中、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ 、および $R^{31}$ のそれぞれは、独立して、水素、または1から32個の炭素原子のヒドロカルビル基であり、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ 、および $R^{31}$ の少なくとも1つは、4個もしくはそれ超の炭素原子のヒドロカルビル基であり、または式：

20

【化12】



30

によって表され、

式中、 $R^{32}$ は、10個またはそれ超の炭素原子を有する鎖状ヒドロカルビル基を表し、 $s$ は0または1であり、 $R^{33}$ および/または $R^{34}$ は、水素原子、ヒドロカルビル基、アルコール基、またはアルキルアミノ基であって2から4個の炭素原子を有するものを表し、 $s = 0$ である場合、 $R^{33}$ および $R^{34}$ は共に水素原子でも炭化水素基でもない。

【0105】

適切なアミンの特定の例には、モノアルキル（またはアルケニル）アミン、例えばテトラデシルアミン、ステアシルアミン、オレイルアミン、牛脂アルキルアミン、硬化牛脂アルキルアミン、およびダイズ油アルキルアミン；ジアルキル（またはアルケニル）アミン、例えばN-テトラデシルメチルアミン、N-ペンタデシルメチルアミン、N-ヘキサデシルメチルアミン、N-ステアシルメチルアミン、N-オレイルメチルアミン、N-ドコシルメチルアミン、N-牛脂アルキルメチルアミン、N-硬化牛脂アルキルメチルアミン、N-ダイズ油アルキルメチルアミン、ジテトラデシルアミン、ジペンタデシルアミン、ジヘキサデシルアミン、ジステアシルアミン、ジオレイルアミン、ジドコシルアミン、ビス（2-ヘキシルデシル）アミン、ビス（2-オクチルドデシル）アミン、ビス（2-デシルテトラデシル）アミン、牛脂ジアルキルアミン、硬化牛脂ジアルキルアミン、およびダイズ油ジアルキルアミン；およびトリアルカ（エン）イルアミン、例えばテトラデシルジメチルアミン、ヘキサデシルジメチルアミン、オクタデシルジメチルアミン、牛脂アルキルジメチルアミン、硬化牛脂アルキルジメチルアミン、ダイズ油アルキルジメチルアミン、ジオレイルメチルアミン、トリテトラデシルアミン、トリステアシルアミン、および

40

50

トリオレイルアミンが含まれる。適切な第2級アミンは、14から18個の炭素原子を持つ2個のアルキル（またはアルケニル）基を有する。

【0106】

6価モリブデン原子を含有する化合物の例には、三酸化モリブデンまたはその水和物（ $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）、モリブデン酸（ $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ）、モリブデン酸アルカリ金属（ $\text{Q}_2\text{MoO}_4$ ）（式中、Qは、ナトリウムおよびカリウムなどのアルカリ金属を表す。）、モリブデン酸アンモニウム{（ $\text{NH}_4$ ） $_2\text{MoO}_4$ またはヘプタモリブデート（ $\text{NH}_4$ ） $_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ }、 $\text{MoOCl}_4$ 、 $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{MoO}_2\text{Br}_2$ 、および $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_6$ などが含まれる。三酸化モリブデンまたはその水和物、モリブデン酸、モリブデン酸アルカリ金属、およびモリブデン酸アンモニウムは、それらの利用可能性によりしばしば適切である。一実施形態では、潤滑組成物は、モリブデンアミン化合物を含む。

10

【0107】

本発明のその他の有機モリブデン化合物は、脂肪油、モノアルキル化アルキレンジアミン、およびモリブデン源の反応生成物であってもよい。この種類の材料は、一般に2ステップで作製され、第1のステップではアミノアミド/グリセリド混合物を高温で調製し、第2のステップではモリブデンを組み込む。

【0108】

使用され得る脂肪油の例には、綿実油、落花生油、ココナツ油、アマニ油、パーム核油、オリーブ油、トウモロコシ油、パーム油、ヒマシ油、菜種油（低または高エルカ酸）、ダイズ油、ヒマワリ油、ニシン油、イワシ油、および獣脂が含まれる。これらの脂肪油は、一般に、脂肪酸のグリセリルエステル、トリアシルグリセロール、またはトリグリセリドとして公知である。

20

【0109】

使用され得るいくつかのモノアルキル化アルキレンジアミンの例には、メチルアミノプロピルアミン、メチルアミノエチルアミン、ブチルアミノプロピルアミン、ブチルアミノエチルアミン、オクチルアミノプロピルアミン、オクチルアミノエチルアミン、ドデシルアミノプロピルアミン（dodecylaaminopropylaamine）、ドデシルアミノエチルアミン、ヘキサデシルアミノプロピルアミン、ヘキサデシルアミノエチルアミン、オクタデシルアミノプロピルアミン、オクタデシルアミノエチルアミン、イソプロピルオキシプロピル-1,3-ジアミノプロパン、およびオクチルオキシプロピル-1,3-ジアミノプロパンが含まれる。脂肪酸から誘導されるモノアルキル化アルキレンジアミンを使用してもよい。その例には、N-ココアルキル-1,3-プロパンジアミン（Duomeen（登録商標）C）、N-トール油アルキル-1,3-プロパンジアミン（Duomeen（登録商標）T）、およびN-オレイル-1,3-プロパンジアミン（Duomeen（登録商標）O）（全てがAkzo Nobelから市販されている）が含まれる。

30

【0110】

脂肪油/ジアミン複合体に組み込むためのモリブデンの供給源は、一般に酸素含有モリブデン化合物であり、上述と同様に、モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸ナトリウム、酸化モリブデン、およびこれらの混合物を含む。1つの適切なモリブデン源は、三酸化モリブデン（ $\text{MoO}_3$ ）を含む。

40

【0111】

市販されている窒素含有モリブデン化合物には、例えば、モリブデンアミン化合物であるAdekaから入手可能なSakuralube（登録商標）710、およびR.T.Vandebiltから入手可能なMolyvan（登録商標）855が含まれる。

【0112】

窒素含有モリブデン化合物は、潤滑組成物中に、この組成物の0.005から2wt.%、またはこの組成物の0.01から1.3wt.%、または0.02から1.0wt.%で存在していてもよい。モリブデン化合物は、モリブデンが0から1000ppm、または5から1000ppm、または10から750ppm、5ppmから300ppm、

50

または 20 ppm から 250 ppm の潤滑組成物を提供し得る。

抗乳化剤

【0113】

本明細書で有用な抗乳化剤には、リン酸トリアルキルと、エチレングリコール、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、およびこれらの混合物の様々なポリマーおよびコポリマーとが含まれる。

シール膨潤剤

【0114】

本明細書で有用なシール膨潤剤には、スルホレン誘導体 Exxon Necton-37 (商標) (FN 1380) および Exxon Mineral Seal Oil (商標) (FN 3200) が含まれる。

例示的な潤滑組成物

【0115】

種々の実施形態におけるエンジン潤滑組成物は、表 1 に示されるような組成物を有していてもよい。全ての添加剤は、油不含基準で表される。

【表 1】

表 1: 例示的な潤滑組成物

| 添加剤            | 実施形態(wt. %) |           |            |
|----------------|-------------|-----------|------------|
|                | A           | B         | C          |
| アミノカルボキシレート化合物 | 1 から 30     | 5 から 25   | 10 から 20   |
| 過塩基化スルホネート清浄剤  | 0 から 9      | 0.3 から 8  | 1 から 5     |
| フェノール系清浄剤      | 0.1 から 10   | 0.5 から 7  | 0.75 から 5  |
| (ホウ素化)分散剤      | 0 から 12     | 0.5 から 8  | 1 から 5     |
| 酸化防止剤          | 0 から 13     | 0.1 から 10 | 0.5 から 5   |
| 耐摩耗剤           | 0 から 15     | 0.1 から 10 | 0.3 から 5   |
| 腐食防止剤          | 0 から 2      | 0.1 から 1  | 0.2 から 0.5 |
| 摩擦調整剤          | 0 から 6      | 0.05 から 4 | 0.1 から 2   |
| 粘度調整剤          | 0 から 10     | 0.5 から 8  | 1 から 6     |
| その他の性能添加剤      | 0 から 10     | 0 から 8    | 0 から 6     |
| 潤滑粘度の油         | 100%になる残分   |           |            |

潤滑組成物の使用

【0116】

本明細書に記載される潤滑組成物の最終用途には、2 行程船用ディーゼルエンジンなど、内燃機関用のシリンダ潤滑剤としての使用が含まれるが、乗用車、重量、普通、および軽量ディーゼル車、オートバイおよび 2 行程オイルエンジンなどの小型エンジン用の、エンジン油として、ギアおよび自動変速オイルを含めた駆動系潤滑剤として、ならびに油圧潤滑剤などのその他の工業用の油での、使用も見出され得る。

【0117】

2 行程船用ディーゼルエンジンシリンダなどの機械式デバイスを潤滑する例示的な方法は、例示的な潤滑組成物をデバイスに供給することを含む。

【0118】

一般に、潤滑組成物は内燃機関の潤滑系に添加され、次いで潤滑組成物を、動作中のエンジンのシリンダに送出し、燃料で燃焼させてもよい。

【0119】

内燃機関は、2 行程船用ディーゼルエンジンなどのディーゼル燃料供給型エンジン、ま

たはガソリン燃料供給型エンジン、天然ガス供給型エンジン、ガソリン/アルコール混合燃料供給型エンジン、またはバイオディーゼル供給型エンジンであってもよい。内燃機関は、2行程または4工程エンジンであってもよい。

【0120】

潤滑組成物は、燃料の硫黄、リン、または硫酸灰分(ASTM D-874)の含量とは無関係に、シリンダ潤滑剤として使用するのに適切であり得る。エンジン油潤滑剤として使用するのに特に適した潤滑組成物の硫黄含量は、1wt%もしくはそれ未満、または0.8wt%もしくはそれ未満、または0.5wt%もしくはそれ未満、または0.3wt%もしくはそれ未満であってもよい。一実施形態では、硫黄含量は、0.001wt%から0.5wt%、または0.01wt%から0.3wt%の範囲であってもよい。リン含量は、0.2wt%もしくはそれ未満、または0.12wt%もしくはそれ未満、または0.1wt%もしくはそれ未満、または0.085wt%もしくはそれ未満、または0.08wt%もしくはそれ未満、またはさらに0.06wt%もしくはそれ未満、0.055wt%もしくはそれ未満、または0.05wt%もしくはそれ未満であってもよい。一実施形態では、リン含量は、100ppmから1000ppm、または200ppmから600ppmであってもよい。全硫酸灰分含量は、2wt%もしくはそれ未満、または1.5wt%もしくはそれ未満、または1.1wt%もしくはそれ未満、または1wt%もしくはそれ未満、または0.8wt%もしくはそれ未満、または0.5wt%もしくはそれ未満、または0.4wt%もしくはそれ未満であってもよい。一実施形態では、硫酸灰分は、0.05wt%から0.9wt%、または0.1wt%から0.2wt%もしくは0.45wt%であってもよい。

10

20

【0121】

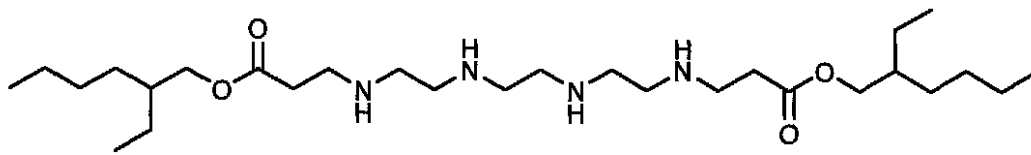
例示的な実施形態の範囲に限定するものではないが、下記の実施例は、実施例化合物の調製および評価を例示する。

【実施例】

【0122】

(実施例1)

【化13】



(IV)

30

の調製

Dean Stark装置および窒素ブランケット(0.5cfh)を備えた2Lの4つ口丸底フラスコに、メタノール(500mL)およびトリエチレンテトラミン(TETA)(11.36g)を投入する。この混合物に、アクリル酸2-(エチルヘキシル)(2-EHAc)(286.4g)を滴下様式で、90分間にわたり添加する。10の発熱が観察される。反応混合物をさらに2.5時間攪拌し、その後、減圧下で揮発性物質を除去することにより生成物を単離する。生成物は、そのTBNが、ASTM D2896によれば399mg KOH/gである。

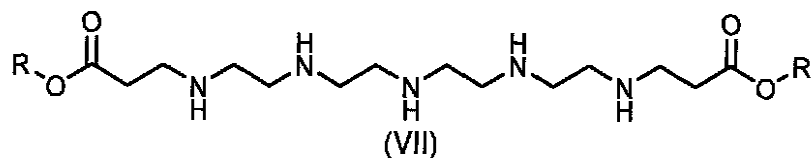
40

【0123】

下記の実施例を、上記実施例1に類似した手法で調製し、表2にまとめる：

(実施例2)

## 【化14】



(式中、R = C<sub>1-2</sub> ~ C<sub>1-4</sub> 混合アルキル基である。)

の調製

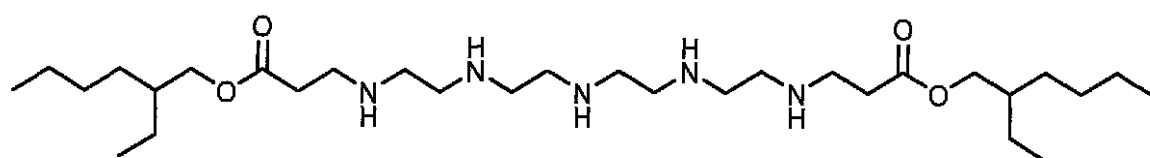
## 【0124】

化合物は、テトラエチレンペンタミン (TEPA) と2当量の C<sub>1-2</sub> ~ C<sub>1-4</sub> アクリレート (C<sub>1-2</sub> ~ C<sub>1-4</sub> Ac) との反応によって調製した。TBN = 418 mg KOH / g (ASTM D2896)

10

(実施例3)

## 【化15】



20

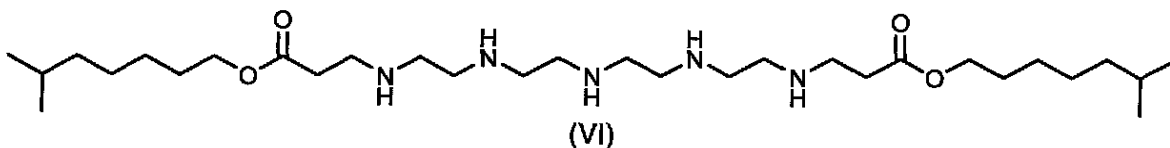
の調製

## 【0125】

化合物を、TEPAと2当量の2-EHAcとの反応によって調製した。TBN = 489 mg KOH / g (ASTM 2896)。

(実施例4)

## 【化16】



30

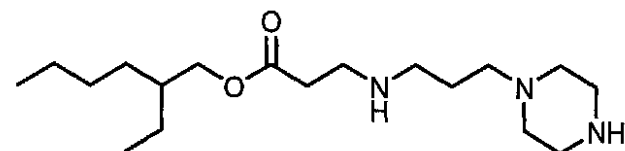
の調製

## 【0126】

化合物を、TEPAと2当量のアクリル酸イソ-オクチル (iOAc) との反応によって調製した。TBN = 463 mg KOH / g (ASTM 2896)。

(実施例5)

## 【化17】



40

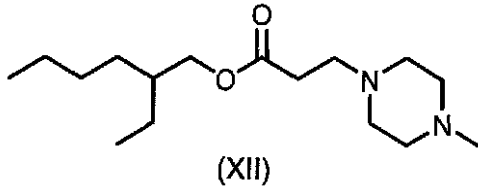
の調製

## 【0127】

化合物を、(2-アミノエチル)ピペラジンと2-EHAcとの反応によって調製した。TBN = 575 mg KOH / g (ASTM 2896)。

(実施例6)

## 【化18】



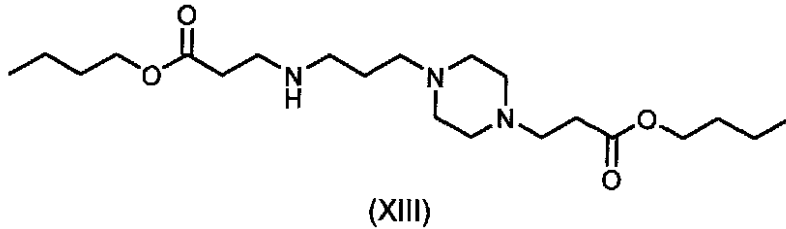
の調製

## 【0128】

化合物を、1-メチルピペラジンと2-EHAcとの反応によって調製した。TBN = 318 mg KOH / g (ASTM 2896)。

(実施例7)

## 【化19】



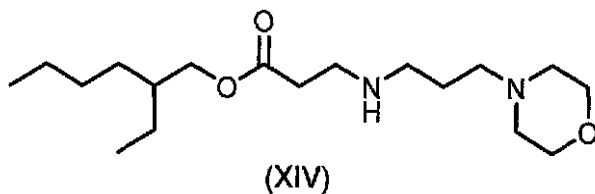
の調製

## 【0129】

化合物を、ピペラジンと2当量のアクリル酸n-ブチルとの反応によって調製した。TBN = 492 mg KOH / g (ASTM 2896)。

(実施例8)

## 【化20】



の調製

## 【0130】

化合物を、4-(アミノプロピル)モルホリン(APLM)と2-EHAcとの反応によって調製した。TBN = 344 mg KOH / g (ASTM 2896)。

例示的な化合物の評価

## 【0131】

いくつかの例示的な化合物のTBNおよびBNを、上述のASTM D2896およびASTM D4739により測定する。溶解性は、化合物のそれぞれを、600Nベース流体中4wt.%の清浄剤(106.14)の混合物になるよう15wt.%で処理し、混合物の透明度を調べることによって評価する。

## 【表 2】

表 2: 実施例化合物に関する TBN および相溶性データ

| 実施例 | TBN (mg KOH/g) (ASTM D2896) | MW  | 溶解性 |
|-----|-----------------------------|-----|-----|
| 1   | 398                         | 506 | 透明  |
| 2   | 418                         | 698 | 透明  |
| 3   | 489                         | 565 |     |
| 4   | 463                         | 565 |     |
| 5   | 575                         | 327 | 透明  |
| 6   | 318                         | 284 | 透明  |
| 7   | 492                         | 399 | 透明  |
| 8   | 344                         | 316 |     |

10

## 【0132】

表 2 からわかり得るように、化合物の全ては高い TBN を有し、一般に、高い処理率 (15%) で試験混合物中に高度に可溶である。

## 【0133】

例示的な化合物を、13.4 wt.% で、TBN が 15.6 の典型的な船用ディーゼル配合物に添加する。表 3 は、船用ディーゼル配合物の組成を示す。

20

## 【表 3】

表 3: 船用ディーゼル配合物

| 成分                                      | Wt. %            |
|-----------------------------------------|------------------|
| 実施例アミノカルボキシレート化合物                       | 13.4 (ベースラインを除く) |
| 過塩基化アルキルベンゼンスルホン酸カルシウム清浄剤(400 TBN;42%油) | 0.75             |
| 中性アルキルベンゼンスルホン酸カルシウム清浄剤(TBN=15;50%油)    | 3                |
| 過塩基化カルシウムサリキサレート清浄剤(115 TBN;51%油)       | 3                |
| カルシウムフェネート清浄剤(145 TBN;27%油)             | 5.5              |
| ホウ素化ポリイソブチレンスクシンイミド分散剤(60 TBN;33%油)     | 1                |
| グループ I 基油                               | 100%になる残分        |

30

## 【0134】

得られる TBN を測定し、ブレンドを、相溶性に関してチェックした。結果を表 4 にまとめる。

40

## 【表 4】

表 4: 船用ディーゼル配合物における実施例化合物に関する TBN および相溶性データ

| 潤滑<br>実施例 | アミン<br>実施例 | TBN  | ベースライン<br>を超える<br>TBN の増加 | BN | 溶解性 |
|-----------|------------|------|---------------------------|----|-----|
| ベースライン    | -          | 15.6 |                           |    |     |
| A         | 1          | 67   | +51                       | 50 | 透明  |
| B         | 2          | 75   | +59                       | 51 | 透明  |
| C         | 6          | 84   | +68                       | 57 | 透明  |
| D         | 7          | 66   | +50                       | 56 | 透明  |
| E         | 9          | 59   | +43                       | 55 | 透明  |
| F         | 8          | 84   | +68                       | 50 | 不検出 |

10

## 【0135】

わかり得るように、表 4 における化合物の全ては、配合物の TBN を所望の量増加させ、ブレンドの全ては完全に透明で、非相溶性の兆候がない。

## 【0136】

ブレンドを、下記の通りパネルコーカー試験によって評価した：105 試料を、325 で維持したアルミニウムパネル上に 16 時間はね掛ける。アルミニウム板を、画像解析技法を使用して分析することにより、汎用評点を得る。評点スコアは、100% が清浄な板であり、0% は、堆積物で完全に覆われた板を基にする。値が高いほどより良好であり、例えば 80% 超が良好である。堆積物の重量も決定した。結果を表 5 に示し、アミノ-カルボキシレート化合物を含まないベースラインの船用ディーゼル配合物と比較する。

20

## 【表 5】

表 5: パネルコーカーの結果

| 実施例    | アミンの<br>実施例 | 堆積物(mg) | 画像解析(%) |
|--------|-------------|---------|---------|
| ベースライン | -           | 4.9     | 85      |
| A      | 1           | 2.4     | 84      |
| B      | 2           | 1.2     | 82      |
| C      | 6           | n/a     | 20      |
| D      | 7           | 1.6     | 92      |
| E      | 9           | 17.8    | 89      |
| F      | 8           | 4.3     | 90      |

30

40

## 【0137】

実施例 6 から生成された潤滑組成物 C を除き、TBN 上昇配合物の全ては、16 時間パネルコーカー試験で十分に機能する。上昇配合物のいくつかは、ベースラインよりもさらに良好な結果を示し、これらのアミノ-カルボキシレート化合物が、潤滑組成物における分散剤としても働くことを示唆している。

## 【0138】

TBN 上昇潤滑組成物に関する中和速度も評価した。9 種の MDCL 配合物であって、そのうちの 8 種が実施例のアミノ-カルボキシレート化合物を含有する（それらが実施例）MDCL 配合物を、ストップフロー試験に供した。ベースライン配合物の中和速度を

50

この方法により測定するが、例示的なTBN上昇潤滑組成物は、UV-可視分光計の分解能よりも速い変色を経験し、即ち、非常に速い中和速度である。

【0139】

したがって非標準条件を、測定可能な結果を発生させるために採用する。試験方法は、マイクロエマルジョンの液滴中の増加した酸濃度(0.05M対0.1M)および低下した温度(6.8対18)を含む。

【0140】

試験では、清浄剤溶液と、硫酸および色素であるフェノールレッドを含有するマイクロエマルジョン溶液との混合を行う。フェノールレッド色素は、pH8.0~12.0で、560nmに特性吸光度ピーク $A_{max}$ を有する。したがって試験は、油-水界面でのベース仕切り(base partitions)として色素の塩基性形態が形成されるのに関連したUV-可視スペクトルの変化を、効果的にモニタリングする。しかし、これらの条件下であっても、例示的な潤滑組成物は、観察できないほど迅速に酸を中和した。このことは、ベースラインの場合の少なくとも約300倍の中和速度を示唆するが、反応速度に起因して、それらの差の正確な評価は不可能である。

【0141】

結論として、例示的な化合物は、分子に応じて追加の43から68のTBNを提供するTBNを、完全に配合されたMDCLO油にもたすことができる。これらは13.4%の処理率であってもMDCLO油に対して相溶性がある。

【0142】

良好な性能は、一般にパネルコーカー試験で観察される。分散剤の作用が期待される。これらの化合物は非常に速い中和能を有し、処理したブレンドの中和速度を大幅に増大させる。

【0143】

本明細書で使用される「ヒドロカルビル置換基」または「ヒドロカルビル基」という用語は、その通常の意味で使用され、当業者に周知である。特に、この用語は、分子の残りに直接結合された炭素原子を有しかつ主に炭化水素の特徴を有する基を指す。主として炭化水素の特徴とは、置換基中の原子の少なくとも70%または少なくとも80%が水素または炭素であることを意味する。

【0144】

ヒドロカルビル基の例には：

(i)炭化水素置換基、即ち、脂肪族(例えば、アルキルまたはアルケニル)、脂環式(例えば、シクロアルキル、シクロアルケニル)置換基、ならびに芳香族-、脂肪族-、および脂環式-置換芳香族置換基、ならびに環状置換基であって、環が、分子の別の部分を通して完成している環状置換基(例えば、2個の置換基が一緒になって環を形成する)；

(ii)置換炭化水素置換基、即ち、本発明の文脈においては置換基の主に炭化水素の性質を変化させない非炭化水素基(例えば、ハロ(特にクロロおよびフルオロ)、ヒドロキシ、アルコキシ、メルカプト、アルキルメルカプト、ニトロ、ニトロソ、およびスルホキシ)を含有する置換基；

(iii)ヘテロ置換基、即ち、主に炭化水素の特徴を有するが、それ以外が炭素原子で構成される環または鎖中に炭素以外を含有していてもよい置換基が含まれる。

【0145】

代表的なアルキル基には、n-ブチル、イソ-ブチル、sec-ブチル、n-ペンチル、アミル、ネオペンチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、第2級ヘプチル、n-オクチル、第2級オクチル、2-エチルヘキシル、n-ノニル、第2級ノニル、ウンデシル、第2級ウンデシル、ドデシル、第2級ドデシル、トリデシル、第2級トリデシル、テトラデシル、第2級テトラデシル、ヘキサデシル、第2級ヘキサデシル、ステアリル、イコシル、ドコシル、テトラコシル、2-ブチルオクチル、2-ブチルデシル、2-ヘキシルオクチ

10

20

30

40

50

ル、2 - ヘキシデシル、2 - オクチルデシル、2 - ヘキシルドデシル、2 - オクチルドデシル、2 - デシルテトラデシル、2 - ドデシルヘキサデシル、2 - ヘキシルデシルオクチルデシル、2 - テトラデシルオクチルデシル、およびモノメチル分枝状イソステアリルなどが含まれる。

【0146】

代表的なアリール基には、フェニル、トルイル、キシリル、クメニル、メシチル、ベンジル、フェネチル、スチリル、シンナミル、ベンズヒドリル、トリチル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ブチルフェニル、ペンチルフェニル、ヘキシルフェニル、ヘプチルフェニル、オクチルフェニル、ノニルフェニル、デシルフェニル、ウンデシルフェニル、ドデシルフェニル、ベンジルフェニル、スチレン化フェニル、p - クミルフェニル、  
- ナフチル、  
- ナフチル基、およびこれらの混合物が含まれる。

10

【0147】

ヘテロ原子は、硫黄、酸素、窒素を含み、ピリジル、フリル、チエニル、およびイミダゾリルなどの置換基を包含する。一般に、2個以下、一実施形態では1個以下の非炭化水素置換基が、ヒドロカルビル基中の炭素原子10個ごとに存在する。一部の実施形態では、ヒドロカルビル基に非炭化水素置換基はない。

【0148】

代表的な脂肪族基は、4から14個の炭素原子、6から12個の炭素原子、または8から10個の炭素原子を含有していてもよい。適切なアルキル基の例には、ブチル、イソブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、アミル、ヘプチル、オクチル、  
イソ - オクチル、2 - エチルヘキシル、ノニル、デシル、イソ - デシル、ウンデシル、ドデシル、2 - プロピルヘプチル、トリデシル、イソトリデシル、テトラデシル、4 - メチル - 2 - ペンチル、プロピル  
ヘプチル、およびこれらの組合せが含まれる。

20

一実施形態において、例えば、以下の項目が提供される。

(項目1)

潤滑粘度の油と、式(I)：



(I)

(式中、

R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、独立して、-(CHR<sup>6</sup>)<sub>2</sub>-COY'、H、およびC<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキルから選択され、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>の少なくとも1つは、-(CHR<sup>6</sup>)<sub>2</sub>-COY'であり；あるいはNR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>は環状構造であり、

30

YおよびY'は、独立して、-OR<sup>7</sup>、-NHR<sup>7</sup>、および-N(R<sup>7</sup>)<sub>2</sub>から選択され

各R<sup>7</sup>は、独立して、C<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>アルキルおよびC<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>アルケニルから選択され

R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、およびR<sup>6</sup>は、独立して、HおよびC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルから選択され、

R<sup>4</sup>は、H、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル、および(CHR<sup>3</sup>)<sub>x</sub>NH<sub>2</sub>から選択され、

xは2から4であり；そして

NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>が環状構造の場合にnが少なくとも0であることを除いて、nは少なくとも1

40

である。)

のアミノカルボキシレート化合物と

を含む、潤滑組成物。

(項目2)

xが2である、項目1に記載の潤滑組成物。

(項目3)

R<sup>3</sup>がHである、項目2に記載の潤滑組成物。

(項目4)

nが少なくとも4である、項目2から3のいずれか一項に記載の潤滑組成物。

(項目5)

50

n が最大 7、または最大 6、または最大 5、または最大 4 である、項目 1 から 4 のいずれか一項に記載の潤滑組成物。

(項目 6)

R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、および R<sup>6</sup> の少なくとも 1 つが H である、項目 1 から 5 のいずれか一項に記載の潤滑組成物。

(項目 7)

R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、および R<sup>6</sup> が全て H である、項目 1 から 6 のいずれか一項に記載の潤滑組成物。

(項目 8)

Y および Y' の少なくとも 1 つが -OR<sup>7</sup> である、項目 1 から 7 のいずれか一項に記載の潤滑組成物。

10

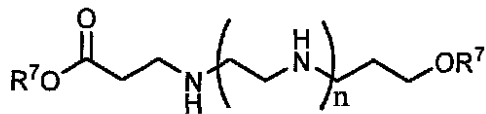
(項目 9)

各 R<sup>7</sup> が、C<sub>6</sub> ~ C<sub>8</sub> アルキルおよび C<sub>6</sub> ~ C<sub>8</sub> アルケニルから選択される、項目 8 に記載の潤滑組成物。

(項目 10)

前記化合物が、構造 (II) :

【化 2 1】



(II)

20

による構造を有する、項目 1 から 9 のいずれか一項に記載の潤滑組成物。

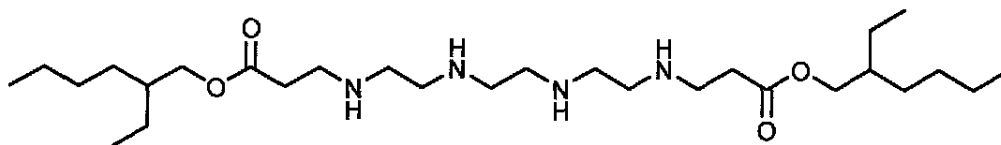
(項目 11)

n が、少なくとも 3 または最大 6 であり、R<sup>7</sup> が、C<sub>6</sub> ~ C<sub>8</sub> のアルキルおよびアルケニル基から選択される、項目 10 に記載の潤滑組成物。

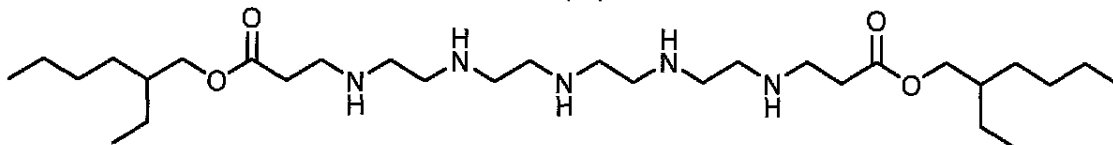
(項目 12)

前記化合物が、

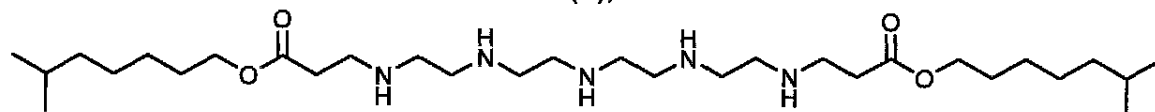
【化 2 2】



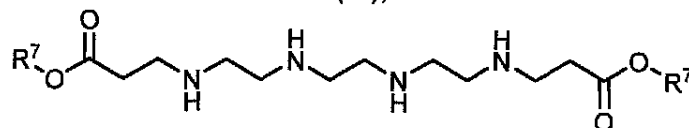
(IV),



(V),



(VI),



(VII)

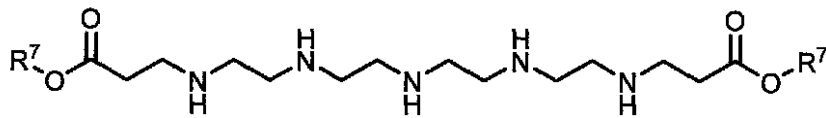
30

40

50

(式中、各  $R^7$  は、 $C_{10} \sim C_{12}$  アルキルである。)

【化 2 3】



(VIII)

10

(式中、各  $R^7$  は、 $C_{10} \sim C_{12}$  アルキルである。)

およびこれらの混合物

のいずれか 1 つによる構造を有する、項目 1 0 または 1 1 に記載の潤滑組成物。

(項目 1 3)

$NR^1R^2$  が環状構造であり、式中、

$R^1$  は  $C_1 \sim C_3$  アルキルであり、

$m$  は少なくとも 2 であり、

$X$  は、 $H$  および  $-(CH_2)_p-W$  から選択され、

$W$  は、 $COOR^8$  と、 $NHR^8$  と、末端  $X$  が  $H$  または  $C_1 \sim C_4$  アルキルであること以外は  $NR^1R^2$  に関して記載された環状構造とから選択され、

20

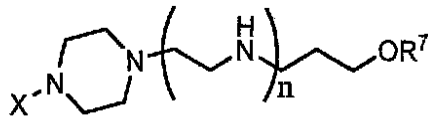
$R^8$  は、 $H$  と、 $C_6 \sim C_{30}$  アルキルと、 $C_6 \sim C_{30}$  アルケニルと、 $-(CH_2)_p-W'$  (式中、 $W'$  は、末端  $X$  が  $H$  または  $C_1 \sim C_4$  アルキルであること以外は  $W$  に関するものと同様である。) とから選択され、

各  $p$  は 2 から 4 である、項目 1 から 7 のいずれか一項に記載の潤滑組成物。

(項目 1 4)

前記化合物が、構造 (III)

【化 2 4】



(III)

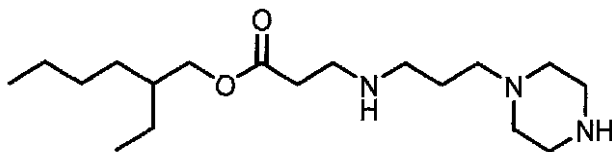
30

による構造を有する、項目 1 3 に記載の潤滑組成物。

(項目 1 5)

前記化合物が、

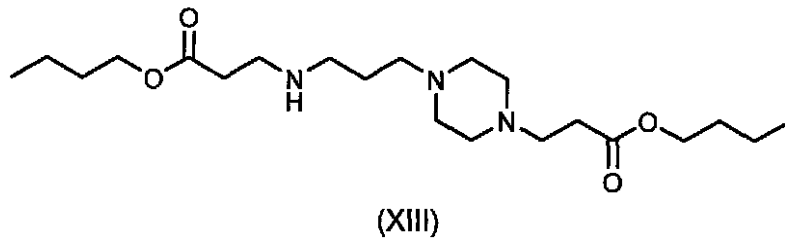
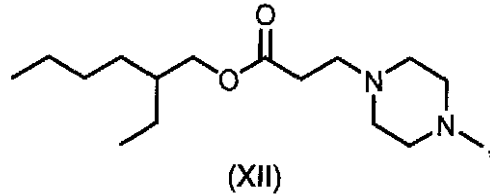
【化 2 5】



(XI)

40

## 【化 2 6】



およびこれらの混合物

のいずれか 1 つによる構造を有する、項目 1 0 に記載の潤滑組成物。

(項目 1 6)

前記化合物が、最大 7 0 0 または最大 6 5 0 の重量平均分子量を有する、項目 1 から 1 5 のいずれか一項に記載の潤滑組成物。

(項目 1 7)

前記化合物が、少なくとも 2 7 5 または少なくとも 3 0 0 の重量平均分子量を有する、項目 1 6 に記載の潤滑組成物。

(項目 1 8)

前記アミノ - カルボキシレート化合物が、少なくとも 2 0 0 m g K O H / g、または少なくとも 2 5 0 m g K O H / g、または少なくとも 3 0 0 m g K O H / g、または少なくとも 3 5 0 m g K O H / g、または少なくとも 4 0 0 m g K O H / g、または最大 6 0 0 m g K O H / g、または最大 5 0 0 m g K O H / g の全塩基価 ( T B N ) を有する、項目 1 から 1 7 のいずれか一項に記載の潤滑組成物。

(項目 1 9)

前記アミノ - カルボキシレート化合物が、少なくとも 1 8 0 m g K O H / g、または少なくとも 2 0 0 m g K O H / g、または少なくとも 2 4 0 m g K O H / g、または最大 4 0 0 m g K O H / g の塩基価 ( B N ) を有する、項目 1 から 1 8 のいずれか一項に記載の潤滑組成物。

(項目 2 0)

前記アミノ - カルボキシレート化合物が、前記潤滑組成物の全塩基価を少なくとも 2 0、または少なくとも 3 0、または少なくとも 4 0、または少なくとも 5 0 m g K O H / g、または最大 6 0 m g K O H / g、または最大 5 5 m g K O H / g 増加させるのに十分な濃度で存在する、項目 1 から 1 9 のいずれか一項に記載の潤滑組成物。

(項目 2 1)

エンジン油の最終的な全塩基価が少なくとも 7 0 である、項目 2 0 に記載の方法。

(項目 2 2)

前記アミノ - カルボキシレート化合物が、前記潤滑組成物の少なくとも 1 w t . %、または少なくとも 5 w t . %、または少なくとも 1 0 w t . % である、項目 1 から 2 1 のいずれか一項に記載の潤滑組成物。

(項目 2 3)

前記潤滑粘度の油が、前記潤滑組成物の少なくとも 5 w t . %、または少なくとも 1 0 w t . %、または少なくとも 2 0 w t . %、または少なくとも 3 0 w t . %、または少なくとも 4 0 w t . %、または少なくとも 6 0 w t . % である、項目 1 から 2 1 のいずれか一項に記載の潤滑組成物。

10

20

30

40

50

(項目24)

前記組成物が、過塩基化清浄剤、粘度調整剤、摩擦調整剤、酸化防止剤、および分散剤の少なくとも1種をさらに含む、項目1から23のいずれか一項に記載の潤滑組成物。

(項目25)

項目1から24のいずれか一項に記載の潤滑組成物の有効量を、エンジンに投与することを含む、エンジンを潤滑する方法。

(項目26)

前記エンジンが2行程船用ディーゼルエンジンである、項目25に記載の方法。

(項目27)

有効量のアミノカルボキシレート化合物を潤滑組成物に添加することを含む、潤滑組成物の全塩基価を増加させる方法であって、前記アミノカルボキシレート化合物が、式(I)

(I)

(式中、

$\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は、独立して、 $-(\text{CHR}^6)_2 - \text{COY}'$ 、H、および $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ アルキルから選択され、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ の少なくとも1つは、 $-(\text{CHR}^6)_2 - \text{COY}'$ であり；あるいは $\text{NR}^1\text{R}^2$ は環状構造であり、

$\text{Y}$ および $\text{Y}'$ は、独立して、 $-\text{OR}^7$ 、 $-\text{NHR}^7$ 、および $-\text{N}(\text{R}^7)_2$ から選択され

各 $\text{R}^7$ は、独立して、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ アルキルおよび $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ アルケニルから選択され

$\text{R}^3$ 、 $\text{R}^5$ 、および $\text{R}^6$ は、独立して、Hおよび $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルから選択され、

$\text{R}^4$ は、H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル、および $(\text{CHR}^3)_x\text{NH}_2$ から選択され、

$x$ は2から4であり；そして

$\text{NR}^1\text{R}^2$ が環状構造の場合に $n$ が少なくとも0であることを除いて、 $n$ は少なくとも1である。)

を有するものである、方法。

(項目28)

前記潤滑組成物中の前記アミノカルボキシレート化合物の濃度が、0.1重量%から15重量%である、項目27に記載の方法。

(項目29)

前記アミノカルボキシレート化合物が、前記全塩基価を少なくとも15mg KOH/g増加させる、項目27または28に記載の方法。

(項目30)

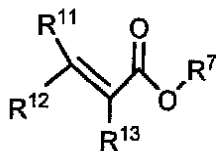
前記全塩基価の前記増加が少なくとも30mg KOH/gである、項目29に記載の方法。

(項目31)

潤滑粘度の油と、アシル化剤およびポリアミンのマイケル付加によって形成されたアミノカルボキシレート化合物とを含む、潤滑組成物であって、

前記アシル化剤は、一般式：

【化27】



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、水素またはメチルであり、

$\text{R}^1 \sim \text{R}^2$ は、それぞれ独立して、水素、1から12個の炭素原子を有するアル

10

20

30

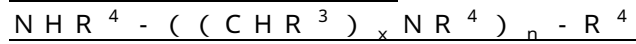
40

50

キル基、および式 - COOR<sup>1 4</sup> (式中、R<sup>1 4</sup> は、水素、または 1 から 12 個もしくは 1 ~ 6 個の炭素原子を有するアルキル基である。) を有する基からなる群から選択される。)

によって表され、

前記ポリアミンは、一般式：



(式中、x は、2 から 4 であり、

R<sup>3</sup> は、H および C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキルから選択され、

R<sup>4</sup> は、H、C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル、および (CHR<sup>3</sup>)<sub>x</sub> NH<sub>2</sub> から選択され、そして n は少なくとも 1 である。)

によって表される、潤滑組成物。

## フロントページの続き

|               |           |               |
|---------------|-----------|---------------|
| (51)Int.Cl.   |           | F I           |
| C 1 0 N 20/04 | (2006.01) | C 1 0 N 20:04 |
| C 1 0 N 30/04 | (2006.01) | C 1 0 N 30:04 |
| C 1 0 N 40/25 | (2006.01) | C 1 0 N 40:25 |

- (72)発明者 サッコマンド, ダニエル ジェイ.  
イギリス国 ディーイー56 4エーエヌ ダービーシャー, ハイゼルウッド, ネザー レン
- (72)発明者 ホーン, ナターシャ  
イギリス国 ディーイー56 4エーエヌ ダービーシャー, ハイゼルウッド, ネザー レン
- (72)発明者 デルブリッジ, イワン イー.  
アメリカ合衆国 オハイオ 44092-2298, ウィクリフ レークランド プールバード 29400
- (72)発明者 クック, スティーブン ジェイ.  
イギリス国 ディーイー56 4エーエヌ ダービーシャー, ハイゼルウッド, ネザー レン
- (72)発明者 プデルスキー, ジョン ケー.  
アメリカ合衆国 オハイオ 44092, ウィクリフ レークランド プールバード 29400
- (72)発明者 デイブース, マーク シー.  
イギリス国 ディーイー56 4エーエヌ ダービーシャー, ハイゼルウッド, ネザー レン

審査官 三須 大樹

- (56)参考文献 特開平09-013066(JP,A)  
国際公開第2014/190002(WO,A1)  
特表平04-506540(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 1 0 M 1 0 1 / 0 0 - 1 7 7 / 0 0  
C 1 0 N 1 0 / 0 0 - 8 0 / 0 0