

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4953492号
(P4953492)

(45) 発行日 平成24年6月13日(2012.6.13)

(24) 登録日 平成24年3月23日(2012.3.23)

(51) Int.Cl.

F I

C 1 O M 139/00 (2006.01)

C 1 O M 139/00

A

C 1 O M 159/20 (2006.01)

C 1 O M 159/20

C 1 O N 10/04 (2006.01)

C 1 O N 10:04

C 1 O N 40/25 (2006.01)

C 1 O N 40:25

請求項の数 13 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願平10-547876
 (86) (22) 出願日 平成10年4月29日(1998.4.29)
 (65) 公表番号 特表2002-515933(P2002-515933A)
 (43) 公表日 平成14年5月28日(2002.5.28)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB1998/000947
 (87) 国際公開番号 W01998/050501
 (87) 国際公開日 平成10年11月12日(1998.11.12)
 審査請求日 平成17年5月2日(2005.5.2)
 審判番号 不服2008-6582(P2008-6582/J1)
 審判請求日 平成20年3月17日(2008.3.17)
 (31) 優先権主張番号 9709006.2
 (32) 優先日 平成9年5月2日(1997.5.2)
 (33) 優先権主張国 英国(GB)

(73) 特許権者 500024285
 インフィニウム ユーエスエイ リミテ
 ッド パートナershipp
 アメリカ合衆国 ニュージャージー州 O
 7036 リンデン イースト リンデン
 アベニュー 1900
 (74) 代理人 100059959
 弁理士 中村 稔
 (74) 代理人 100067013
 弁理士 大塚 文昭
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 禎男
 (74) 代理人 100084009
 弁理士 小川 信夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 潤滑油組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

船舶用ディーゼルエンジン用のポリブテンを含まない潤滑剤組成物であって、多量の潤滑粘性油及び混合して供給される少量の下記成分：

a) ホウ酸塩分散剤又は油溶性又は油分散性ホウ素化合物の少なくとも1種；及び
 b) 各々のTBNが少なくとも400である1種以上の過塩基性金属化合物(但し、過塩基性金属サリチル酸塩が存在する場合には、前記サリチル酸塩の該TBNは少なくとも200である。)を含み、該組成物の該TBNが少なくとも10であり、ブライトストックを含む場合には組成物の質量に対して5質量%未満の量でブライトストックを含む、粘度指数が少なくとも90である前記組成物。

【請求項 2】

該組成物の該TBNが少なくとも40である、請求項1記載の組成物。

【請求項 3】

粘度指数が少なくとも115である、請求項1又は2記載の組成物。

【請求項 4】

該組成物のホウ素含量が少なくとも0.001質量%である、請求項1～3のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項 5】

該組成物の100 における動粘度が少なくとも14センチストークである、請求項1～4のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項 6】

100 における動粘度が28~36センチストークの第2潤滑油が該組成物の質量に対して30質量%未満の割合で存在する、請求項1~5のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項 7】

該過塩基性金属化合物の少なくとも1種が過塩基性カルシウム化合物である、請求項1~6のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項 8】

該過塩基性金属化合物の少なくとも1種が、TBNが少なくとも400でありかつ少なくとも2種の界面活性剤から誘導された界面活性剤系を含むカルシウム過塩基性清浄剤である、請求項1~6のいずれか1項に記載の組成物。

10

【請求項 9】

少なくとも2種の過塩基性金属化合物が存在し、一方の過塩基性金属化合物と他方の過塩基性金属化合物の質量/質量比が5:95~95:5の範囲である、請求項1~8のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項 10】

質量/質量比が20:80~80:20の範囲である、請求項9に記載の組成物。

【請求項 11】

船舶用ディーゼルエンジン用のポリブテンを含まない添加剤濃縮物であって、下記成分：
a) ホウ酸塩分散剤又は油溶性又は油分散性ホウ素化合物の少なくとも1種；及び
b) 各々のTBNが少なくとも400である1種以上の過塩基性金属化合物(但し、過塩基性金属
サリチル酸塩が存在する場合には、前記サリチル酸塩の該TBNは少なくとも200である。)の混合して供給される油溶液を含み、a)とb)の割合が、ポリブテンを含まない潤滑剤組成物が該濃縮物組成物から製造される場合に、該潤滑剤組成物のTBNが少なくとも10であり、ブライストックを含む場合には組成物の質量に対して5質量%未満の量でブライストックを含む、粘度指数が少なくとも90である前記濃縮物。

20

【請求項 12】

船舶用ディーゼルエンジン用潤滑剤組成物の粘度指数を少なくとも90であるように高めかつTBNが少なくとも10であり、ブライストックを含む場合には組成物の質量に対して5質量%未満の量でブライストックを含み、かつポリブテンを含まない該組成物を得るための添加剤a)及びb)の使用であって、

30

a) がホウ酸塩分散剤又は油溶性又は油分散性ホウ素化合物の少なくとも1種であり；
b) が各々のTBNが少なくとも400である1種以上の過塩基性金属化合物である(但し、過塩基性金属サリチル酸塩が存在する場合には、前記サリチル酸塩の該TBNは少なくとも200である。)、
前記使用。

【請求項 13】

船舶用ディーゼルエンジンを潤滑する方法であって、該エンジンに請求項1~10のいずれか1項に記載の潤滑剤組成物を供給する工程を含む、前記方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、改良された船舶用潤滑油組成物、特にリング摩耗及びリニア摩耗性能を改善するためにクロスヘッドエンジン及びトランクピストンエンジン双方の船舶用ディーゼル潤滑剤として用いる改良された潤滑油組成物に関する。更に詳細には、本発明は、粘度特性が改善されたクロスヘッドエンジン用の改良されたシリンダー潤滑剤組成物に関する。クロスヘッドエンジン及びトランクピストンエンジン用潤滑油は既知であるが、典型的には、経済的な観点から望ましい選択ではない、粘度調整剤、又は特殊で高価なベースストック又はブライストックが用いられなければ粘度特性は不十分である。

40

欧州特許出願第331359号には、ホウ酸塩分散剤及び重量平均分子量が100,000より大きいポリブテン、及び任意により摩耗性能の良好な過塩基性金属清浄剤及び/又はジチオホスフェート耐摩耗性添加剤を含む粘度指数特性の良好なシリンダー潤滑剤が記載されている。

50

粘度指数の高い潤滑剤は、高温、特に船舶用ディーゼルエンジン、例えば、クロスヘッドエンジンの典型的な作動温度において動粘度を高め、よって摩耗の減少をもたらすと考えられる。従って、高粘度指数特性のような粘度特性の優れた潤滑剤は、そのようなディーゼルエンジンの高温摩耗を減少させることが望ましい。かかる潤滑剤は、また、出力が大きくかつ高い温度で作動するエンジンの設計を可能にする。

しかしながら、上記欧州特許出願第331359号に記載された潤滑剤についての問題は、優れた粘度特性を達成する高重量平均分子量ポリブテン(例えば、100,000より大きい)を必要とすることである。本発明は、特定の過塩基性金属化合物を用いることによりその問題を解決する。よって、かかる要求を含まずに粘度特性の高い潤滑剤が得られることを可能にする。従って、本発明の利点は、潤滑剤が高粘度指数特性を達成し、よって摩耗性能を改善するのに費用効果的に処方されることである。

10

従って、本発明の第1態様は、船舶用ディーゼルエンジン用のポリブテンを含まないシリンドラ潤滑剤組成物であって、多量の潤滑粘性油及び混合して供給される少量の下記成分：

a) ホウ酸塩(borated)分散剤又は油溶性又は油分散性ホウ素化合物の少なくとも1種；及び
b) 各々のTBNが少なくとも300である1種以上の過塩基性金属化合物(但し、過塩基性金属サリチル酸塩が存在する場合には、前記サリチル酸塩の該TBNは少なくとも200、好ましくは少なくとも250、例えば、少なくとも265である)

を含み、該組成物の該TBNが少なくとも10、例えば、少なくとも20であり、該組成物の粘度指数が少なくとも90、好ましくは少なくとも100、更に好ましくは少なくとも105である、前記組成物である。

20

本発明の第2態様は、船舶用ディーゼルエンジン用のポリブテンを含まない添加剤濃縮物であって、下記成分：

a) ホウ酸塩分散剤又は油溶性又は油分散性ホウ素化合物の少なくとも1種；及び
b) 各々のTBNが少なくとも300である1種以上の過塩基性金属化合物(但し、過塩基性金属サリチル酸塩が存在する場合には、前記サリチル酸塩の該TBNは少なくとも200、好ましくは少なくとも250、例えば、少なくとも265である)

の混合して供給される油溶液を含み、a)とb)の割合が、ポリブテンを含まない潤滑剤組成物が該濃縮物組成物から製造される場合に、該潤滑剤組成物のTBNが少なくとも10、例えば、少なくとも20であり、該潤滑剤組成物の粘度指数が少なくとも90、好ましくは少なくとも100、更に好ましくは少なくとも105であるような割合である、前記濃縮物である。

30

本発明の第3態様においては、本発明は、船舶用ディーゼルエンジン用潤滑剤組成物の粘度指数を少なくとも90であるように高めかつTBNが少なくとも10の該組成物を得るための実質的にポリブテンを含まない添加剤a)及びb)の使用であって、

a) がホウ酸塩分散剤又は油溶性又は油分散性ホウ素化合物の少なくとも1種であり、
b) が各々のTBNが少なくとも300である1種以上の過塩基性金属化合物である(但し、過塩基性金属サリチル酸塩が存在する場合には、前記サリチル酸塩の該TBNは少なくとも200、好ましくは少なくとも250、例えば、少なくとも265である。)、
前記使用である。

本発明の第4態様は、船舶用ディーゼルエンジン用潤滑剤組成物の粘度指数を少なくとも90であるように高めかつTBNが少なくとも10である該組成物を得る方法であって、該組成物中に実質的にポリブテンを含まずに添加剤a)及びb)を含み、

40

a) がホウ酸塩分散剤又は油溶性又は油分散性ホウ素化合物の少なくとも1種であり、
b) が各々のTBNが少なくとも300である1種以上の過塩基性金属化合物である(但し、過塩基性金属サリチル酸塩が存在する場合には、前記サリチル酸塩の該TBNは少なくとも200、好ましくは少なくとも250、例えば、少なくとも265である。)

ことを特徴とする、前記方法である。

更に、本発明の第5態様は、船舶用ディーゼルエンジンを潤滑する方法であって、第1態様において定義した潤滑剤組成物をエンジンに供給する工程を含む、前記方法である。

本明細書のためのTBN(全塩基価)はASTM D2896で測定された通りであり、粘度指数はASTM

50

D2270で定義された通りである。

ここで、本発明の特徴を詳述する。

船舶用ディーゼルエンジン

本発明の潤滑油組成物は、エンジン速度が100～1,500rpm、例えば、300～1,000rpm、及びブレーキ馬力(BHP)/シリンダーが50～3,000、好ましくは100～2,000である4ストロークランクピストンエンジンにおいて使用するのに適するものである。該エンジンは速度が40～200rpm、好ましくは60～120rpm及びBHP/シリンダーが500～10,000である2ストローククロスヘッドエンジンでもよい。好ましくは、該エンジンはクロスヘッドエンジンである。

潤滑剤組成物

本明細書に用いられる‘ポリブテンを含まない’又は‘実質的にポリブテンを含まない’
という語は、潤滑剤組成物が潤滑剤組成物の質量に対して50ppm質量未満、好ましくは40ppm質量未満、更に好ましくは20ppm質量未満の、重量平均分子量が100,000より大きいポリブテンを含むことを意味する。重量平均分子量(Mw)は、異なる分子量の材料の重量に基づく分子量の実測により得られる。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)はMwを測定するために用いられ、ASTM 3593-80は利用し易いポリスチレン検定基準を用いる標準法である。

10

潤滑剤組成物のTBNは、好ましくは少なくとも40、例えば、50～150の範囲、即ち、60～100である。潤滑剤組成物の粘度指数は、好ましくは少なくとも110、例えば、少なくとも115、特に少なくとも120である。

潤滑剤組成物の100における動粘度(ASTM D445で測定)は、例えば、少なくとも14センチストーク、好ましくは少なくとも15センチストーク、更に好ましくは17～30センチストークの範囲、例えば、17～25センチストークである。

20

潤滑剤組成物中のホウ素含量(ASTM D5185に準じて元素のホウ素として測定)は、例えば、少なくとも0.001質量%、好ましくは少なくとも0.01質量%、更に好ましくは0.01～1.0質量%、特に0.01～0.5質量%、例えば、0.01～0.1質量%である。

潤滑油

潤滑粘性油(よく潤滑油と言われる)は、クロスヘッドエンジン又はランクピストンエンジンの潤滑に適した油である。潤滑油は、適切には動物油、植物油又は鉱油である。潤滑油は、適切には石油系潤滑油、例えば、ナフテン系、パラフィン系又は混合基油である。また、潤滑油は合成潤滑油である。適切な合成潤滑油としては、ジオクチルアジベート、ジオクチルセバケート及びトリデシルアジベートのようなジエステルを含む合成エステル潤滑油、又は液状ポリイソブテン及びポリ-オレフィンのような高分子炭化水素潤滑油が挙げられる。一般的には鉱油が用いられる。潤滑油は、組成物の通常は60質量%より多く、典型的には70質量%より多く含み、100における動粘度は典型的には2～40センチストーク、例えば、3～15センチストークであり、粘度指数が80～100、例えば、90～95である。

30

他の種類の潤滑油は水素化分解油であり、その精製工程により水素の存在下に高温及び中圧で中間留分と重質留分が分解される。水素化分解油の100における動粘度は、典型的には2～40センチストーク、例えば、3～15センチストークであり、粘度指数は、典型的には100～110、例えば、105～108の範囲である。

40

本明細書に用いられる‘ブライトストック’という語は、100における動粘度が通常は28～36センチストークである減圧蒸留残油から溶剤抽出される基油、脱アスファルト生成物であり、組成物の質量に対して典型的には30質量%未満、好ましくは20質量%未満、更に好ましくは15質量%未満、最も好ましくは10質量%未満、例えば、5質量%未満の割合で用いられる。

ホウ酸塩分散剤

本発明のホウ素化合物は、好ましくはホウ酸塩分散剤である。

無灰分ホウ酸塩分散剤は、分散される粒子と会合することができる官能基をもつ油溶性高分子炭化水素骨格を含んでいる。該分散剤は、架橋基を介してよくポリマー骨格に結合した、典型的にはアミン、アルコール、アミド、又はエステル極性部分を含んでいる。該分

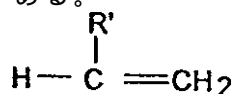
50

散剤は、例えば、長鎖炭化水素置換モノ及びジカルボン酸又はその無水物の油溶性塩、エステル、アミノエステル、アミド、イミド、及びオキサゾリン；長鎖炭化水素のチオカルボキシレート誘導体；ポリアミンが直接結合した長鎖脂肪族炭化水素；及び長鎖置換フェノールとホルムアルデヒド及びポリアルキレンポリアミンとを縮合することにより形成されたマンニヒ縮合生成物より選ばれる。

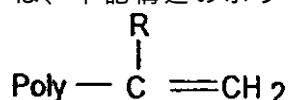
高分子炭化水素と不飽和カルボン酸、無水物又はエステルとを反応させる方法及びその化合物からの誘導体の調製は、米国特許出願第3087936号、同第3172892号、同第3215707号、同第3231587号、同第3231587号、同第3272746号、同第3275554号、同第3381022号、同第3442808号、同第356804号、同第3912764号、同第4110349号、同第4234435号及び英国特許出願第1440219号に開示されている。

高程度(例えば、>30%)の末端ビニリデン不飽和をもつ、新規なメタロセン触媒化学を用いて調製されたエチレン-オレフィンコポリマー及び-オレフィンホモ及びコポリマーを含む種類の無灰分分散剤は、米国特許出願第5128056号、同第5151204号、同第5200103号、同第5225092号、同第5266223号、同第5334775号；国際出願第94/19436号、同第94/13709号；及び欧州特許出願第440506号、同第513157号、同第513211号に記載されている。これらの分散剤は、CCS粘度/kV比100で示される動粘度特性が優れていると記載されている。

本明細書に用いられる“-オレフィン”という語は、下記式のオレフィンを示すものである。



(式中、R' は好ましくはC1-C18アルキル基である。)末端ビニリデン不飽和が必要なものは、下記構造のポリマー内に有することを意味する。



(式中、Polyはポリマー鎖であり、Rは典型的にはC1-C18アルキル基、典型的にはメチル又はエチルである。)ポリマーの、好ましくは少なくとも50%、最も好ましくは少なくとも60%が末端ビニリデン不飽和をもつポリマー鎖である。国際出願第94/19436号に示されるように、エチレン/1-ブテンコポリマーのビニル基は鎖の約10%以下が末端にあり、残りの鎖が中間モノ不飽和である。不飽和の種類は、FTIR分光分析、滴定又はC-13 NMRにより求められる。

油溶性高分子炭化水素骨格は、ホモポリマー(例えば、ポリプロピレン)又は2種以上のそのようなオレフィンのコポリマー：エチレンと例えば、炭素原子8個まで、好ましくは6個まで、例えば、4個までを有する-オレフィンのような-オレフィン(例えば、プロピレン、ブチレン、ヘキセン又はオクテン)のコポリマー、又は2種類の異なる-オレフィンのコポリマーである。他のコポリマーとしては、劣モル量のコポリマーモノマー、例えば、1~10モル%が、-ジエン、例えば、C3~C22非共役ジオレフィンであるものが含まれる(例えば、イソブチレンとブタジエンのコポリマー、又はエチレン、プロピレンと1,4-ヘキサジエン又は5-エチリデン-2-ノルボルネンのコポリマー)。欧州特許出願第490454号に記載される

Mn

が典型的には1000~4000であるアタクチックプロピレンオリゴマー、及びポリエポキシドのようなヘテロポリマーも用いられる。

好ましい種類のオレフィンポリマーはポリブテンであり、特にポリn-ブテンは、例えば、C4製油所ストリームの重合により調製される。他の好ましい種類のオレフィンポリマーは、好ましくは1~50モル%のエチレン、更に好ましくは5~48モル%のエチレンを含むEAOコポリマーである。かかるポリマーは、1種を超える-オレフィンを含み、1種以上のC3~C22ジオレフィンを含むものである。種々のエチレン含量のEAO混合物も使用できる。異

なるポリマー型、例えば、EAO、及び

Mn

が異なるポリマーも混合又は混和される。それらから誘導された成分も混合又は混和される。

本発明に用いられる分散剤に用いられるオレフィンポリマー及びコポリマーの

Mn

は、好ましくは1000～4000、更に好ましくは少なくとも1100、有利には少なくとも1200、例えば、1300～4000、特に1600～4000、例えば、2000～4000である。ポリマー分子量、特に

Mn

は種々の既知の方法により求められる。便利な方法は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)であり、更に分子量分布情報も得られる(W.W. Yau, J.J. Kirkland & D.D. Bly, "Modern Size Exclusion Liquid Chromatography", John Wiley & Sons, New York, 1979を参照されたい。)他の、特に低分子量ポリマーに有効な方法は、蒸気圧浸透圧測定法である(例えば、ASTM D3592を参照されたい)。

ポリマーの重合度 D_p は次式の通りである。

$$D_p = \sum_i \frac{M_n \times \text{モノマー}i \text{のモル}\%}{100 \times \text{モノマー}i \text{の分子量}}$$

従って、2種のモノマーのコポリマーについては D_p は次のように計算される。

$$D_p = \frac{M_n \times \text{モノマー}1 \text{のモル}\%}{100 \times \text{モノマー}1 \text{の分子量}} + \frac{M_n \times \text{モノマー}2 \text{のモル}\%}{100 \times \text{モノマー}2 \text{の分子量}}$$

本発明に用いられるポリマー骨格の重合度は、好ましくは少なくとも45、典型的には50～165、更に好ましくは55～140である。

特に好ましいコポリマーは、エチレンブテンコポリマーである。

好ましくは、オレフィンポリマー及びコポリマーは、例えば、下記式の嵩のある遷移金属化合物であるメタロセン触媒を用いる種々の触媒重合法により調製される。

$[L]_m M[A]_n$

(式中、Lは嵩のあるリガンドであり、Aは脱離基であり、Mは遷移金属であり、m及びnは全リガンド原子価が遷移金属原子価に対応するものである。)好ましくは、触媒は4配位化合物であり、その化合物は1⁺原子価状態にイオン化する。

リガンドL及びAは相互に架橋され、2つのリガンドA及び/又はLが存在する場合にはそれらが架橋される。メタロセン化合物は、シクロペンタジエニルリガンド又はシクロペンタジエニル誘導リガンドである2つ以上のリガンドLを有する完全なサンドイッチ化合物であるか又は1つのリガンドLを有する半サンドイッチ化合物である。リガンドは、単核又は多核又は遷移金属に η^5 結合することができる他のリガンドである。

1種以上のリガンドが4、5又は6族遷移金属及び/又はランタニド又はアクチニド遷移金属である遷移金属原子に結合し、ジルコニウム、チタン及びハフニウムが特に好ましい。リガンドは、置換されても置換されなくてもよく、シクロペンタジエニル環のモノ、ジ、トリ、テトラ及びペンタ置換が可能である。置換基は、リガンド及び/又は脱離基及び/又は遷移金属間の1以上の架橋として作用してもよい。かかる架橋は、典型的には炭素、ゲルマニウム、シリコン、リン又は窒素原子含有基の1種以上を含み、好ましくは、架橋は架橋される物質間で1原子結合が配置されるが、その原子は他の置換基をもっている。

メタロセンは、また、置換できるリガンドを含み、一般的には種々のヒドロカルビル基及びハロゲンより選ばれる助触媒-脱離基-によって置き換えられることが好ましい。

かかる重合、触媒、及び助触媒又は活性化剤は、例えば、米国特許出願第4530914号、同第4665208号、同第4808561号、同第4871705号、同第4897455号、同第4937299号、同第4952716号、同第5017714号、同第5055438号、同第5057475号、同第5064802号、同第5096867号、同第5120867号、同第5124418号、同第5153157号、同第5198401号、同第5227440号、

10

20

30

40

50

同第5241025; 欧州特許出願第129368号、同第277003号、同第277004号、同第420436号、同第520732号; 及び国際出願第91/04257号、同第92/00333号、同第93/08199号、同第93/08221号、同第94/07928号及び同第94/13715号に記載されている。

油溶性高分子炭化水素骨格は、官能基をポリマーの骨格に取込むために、又はポリマー骨格からペンダントする1以上の基として官能基化される。官能基は、典型的には極性であり、P、O、S、N、ハロゲン、又はホウ素のようなヘテロ原子を1種以上含む。置換反応により油溶性高分子炭化水素骨格の飽和炭化水素部分に結合されるか又は付加又は付加環化反応によりオレフィン部分に結合される。また、官能基は、ポリマー鎖末端の酸化又は切断と共にポリマーに取込まれる(例えば、オゾン分解)。

有効な官能基化反応としては、オレフィン結合のポリマーのハロゲン化に続いてハロゲン化ポリマーとエチレン系不飽和官能性化合物との反応(例えば、ポリマーとマレイン酸又は無水物と反応させるマレイン酸化); “エン” 反応を含まないハロゲン化によるポリマーと不飽和官能性化合物との反応; ポリマーと少なくとも1種のフェノール基との反応(これによりマンニッヒ塩基型縮合における誘導体化が可能である); イソ又はネオ位置にカルボニル基を導入するコッホ型反応を用いる不飽和点のポリマーと一酸化炭素との反応; フリーラジカル触媒を用いるフリーラジカル付加によるポリマーと官能基化合物との反応; チオカルボン酸誘導体との反応; 及び空気酸化法、エポキシ化、クロロアミノ化、又はオゾン分解によるポリマーの反応が挙げられる。

次に、官能基化油溶性高分子炭化水素骨格をアミン、アミノアルコール、アルコール、金属化合物又はその混合物のような求核反応成分で誘導体化して対応する誘導体を形成する。官能基化ポリマーを誘導体化するのに有効なアミン化合物は、少なくとも1種のアミンを含み、1種以上の追加アミン又は他の反応性又は極性基を含む。これらのアミンは、ヒドロカルビルアミンであるか又はヒドロカルビル基が他の基、例えば、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミド基、ニトリル、イミダゾリン基等を含む主としてヒドロカルビルアミンである。特に有効なアミン化合物としては、モノアミン及びポリアミン、例えば、分子内の全炭素原子約2~60個、便利には2~40個(例えば、3~20個)のポリアルキレン及びポリオキシアルキレンポリアミンと窒素原子約1~12個、便利には3~12個、好ましくは窒素原子3~9個のポリアルキレンポリアミン及びポリオキシアルキレンポリアミンが挙げられる。アミン化合物の混合物は、例えば、アルキレンジハライドとアンモニアとの反応により調製されたものが有利に用いられる。好ましいアミンは、脂肪族飽和アミン、例えば、1,2-ジアミノエタン; 1,3-ジアミノプロパン; 1,4-ジアミノブタン; 1,6-ジアミノヘキサン; ポリエチレンアミン、例えば、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; 及びポリプロピレンアミン、例えば、1,2-プロピレンジアミン; 及びジ(1,2-プロピレン)トリアミンである。

他の有効なアミン化合物としては、脂環式ジアミン、例えば、1,4-ジ(アミノメチル)シクロヘキサン、及び複素環式窒素化合物、例えば、イミダゾリンが挙げられる。特に有効な種類のアミンは、米国特許第4,857,217号; 同第4,956,107号; 及び同第5,229,022号に開示されたポリアミド及び関連アミドアミンである。米国特許第4,102,798号; 同第4,113,639号; 同第4,116,876号; 及び英国特許第989,409号に記載されたトリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン(THAM)も使用できる。デンドリマー、星型アミン、及び櫛型アミンも用いられる。同様に、米国特許第5,053,152号に開示された縮合アミンも用いられる。欧州特許出願第208,560号; 米国特許第4,234,435号及び米国特許第5,229,022号に記載された従来の方法に従って官能基化ポリマーとアミン化合物とを反応させる。

官能基化油溶性高分子炭化水素骨格は、また、ヒドロキシ化合物、例えば、一価アルコールや二価アルコール又は芳香族化合物、例えば、フェノールやナフトールで誘導体化される。多価アルコール、例えば、アルキレンが炭素原子2~8個を有するアルキレングリコールが好ましい。他の有効な多価アルコールとしては、グリセロール、モノオレート又はグリセロール、グリセロールのモノステアレート、グリセロールのモノメチルエーテル、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、及びその混合物が挙げられる。エステル分散剤は、不飽和アルコール、例えば、アリルアルコール、シンナミルアルコール、ブ

10

20

30

40

50

ロパルギルアルコール、1-シクロヘキサン-3-オール、及びオレイルアルコール誘導体から誘導される。無灰分分散剤を得ることができる他の種類のアルコールは、エーテル-アルコールを含み、例えば、オキシアルキレン、オキシアリーレンが挙げられる。アルキレン基が炭素原子1~8個を含むオキシアルキレン基150個までを有するエーテル-アルコールが例示される。エステル分散剤は、コハク酸のジエステル又は酸性エステル、即ち、部分的エステル化コハク酸、及び部分的エステル化多価アルコール又はフェノール、即ち、遊離アルコール又はフェノールヒドロキシル基を有するエステルである。エステル分散剤は、いくつかの既知の方法、例えば、米国特許第3,381,022号に示された方法により調製される。

好ましい種類の分散剤としては、コハク酸無水物で置換されたもの及びポリエチレンアミン(例えば、テトラエチレンペンタミン)、アミノアルコール、例えば、トリスメチロールアミノメタン及び任意の追加反応成分、例えば、アルコール及び反応性金属(例えば、ペンタエリスリトール)、及びその混合物と反応させたものが挙げられる。ハロゲン化炭化水素上のハロゲン基が種々のアルキレンポリアミンで置換される米国特許第3,275,554号及び同第3,565,804号に示された方法によってポリアミンが骨格に直接結合される分散剤も有効である。

他の種類の分散剤は、マンニッヒ塩基縮合生成物を含む。通常は、約1モルのアルキル置換モノ又はポリヒドロキシベンゼンと約1~2.5モルのカルボニル化合物(例えば、ホルムアルデヒド及びパラホルムアルデヒド)及び約0.5~2モルの、例えば、米国特許第3,442,808号に開示されたポリアルキレンポリアミンとを縮合することにより調製される。かかるマンニッヒ縮合生成物は、ベンゼン基上の置換基としてメタロセン触媒重合のポリマー生成物を含むか又は米国特許第3,442,808号に示されるものと同様の方法でコハク酸無水物上に置換されたポリマーを含む化合物と反応させる。

メタロセン触媒系を用いて合成したポリマーに基づく官能基化及び/又は誘導体化オレフィンポリマーの例は、上記文献に記載されている。

分散剤は、米国特許第3,087,936号及び同第3,254,025号に一般的に教示されているハウ酸化により後処理される。これは、アシル室素含有分散剤を酸化ハウ素、ハロゲン化ハウ素、ハウ酸及びハウ酸のエステルからなる群より選ばれたハウ素化合物で各モルのアシル化室素組成物に対して約0.1原子割合のハウ素から各モルのアシル化合物室素組成物の室素に対して約20原子割合のハウ素を得る量で処理することにより容易に達成される。分散剤は、ハウ酸アシル室素化合物の全重量に対して約0.05~2.0wt. %、例えば、0.05~0.7wt. %のハウ素を含有することが有効である。脱水ハウ酸ポリマー(主として(HB02)₃)としての生成物として生じるハウ素は、分散剤のイミド及びジイミドにアミン塩、例えば、ジイミドのメタハウ酸塩の塩として結合すると考えられる。ハウ酸化は、約0.05~4、例えば、1~3wt. % (アシル室素化合物の重量に対して)のハウ素化合物、好ましくはハウ酸を通常はスラリーとしてアシル室素化合物に加え、135~190 °C、例えば、140~170 °Cで1~5時間攪拌しながら加熱した後室素除去することにより容易に達成される。また、ハウ素処理は、ハウ酸をジカルボン酸材料とアミンの熱反応混合物に水を除去しながら加えることにより行なわれる。

好ましいハウ酸塩分散剤は、ヒドロカルビルコハク酸又は無水物とアミンとを反応させた後にハウ酸化することにより調製されたハウ酸塩無灰分ヒドロカルビルスクシンイミド分散剤である。好ましいヒドロカルビルコハク酸又は無水物は、ヒドロカルビル基がC₃又はC₄モノオレフィンのポリマー、特にポリイソブチレン(ここで、ポリイソブテニル基の数平均分子量(Mn)は700~5,000、更に好ましくは900~2,500である。)から誘導されるものである。かかる分散剤は、各ポリイソブテニル基に対して通常は少なくとも1、好ましくは1~2、更に好ましくは1.1~1.8のコハク酸基を有する。

他の種類の好ましいハウ酸塩分散剤は、メタロセン触媒系を用いて製造された上記エチレン-オレフィンポリマーに基づいて官能基化及び誘導体化されたオレフィンポリマーである。数平均分子量は、好ましくは1600~3500、更に好ましくは2000~3500、特に2500~3500である。

10

20

30

40

50

本発明の潤滑剤組成物においては、有効成分に対して通常は少なくとも0.5質量%のホウ酸塩分散剤、好ましくは組成物の質量に対して0.5~5.0質量%の範囲、更に好ましくは1.0~3.0質量%の範囲で用いられる。

油溶性又は油分散性ホウ素化合物の例は、オルトボレート又はメタボレートであるホウ酸エステルであり、ヒドロキシ化合物と酸性ホウ素化合物、例えば、ホウ酸を反応させることにより製造される。具体的な例としては、炭素、水素及び酸素以外の元素、例えば、イオウ及び/又は窒素を含むアルコールのホウ酸エステルが含まれる。アルコールは、1を超えるヒドロキシ基を含み、例えば、ジオールやポリオールであり、フェノール、置換アルキルフェノール、ヒドロキシ置換アルキルベンゼン、例えば、レゾルシノールやカテコールが挙げられる。B-S結合やB-N結合をもつホウ酸エステルも適切である。

10

油溶性又は油分散性ホウ素化合物の例は、また、ホウ酸塩脂肪酸アミン、ホウ酸エポキシド、及びホウ酸リン脂質である。

ホウ酸アミンは、1種以上の上記ホウ素化合物、例えば、ホウ酸又はホウ酸エステルと脂肪酸アミン、例えば、炭素原子4~18個を有するアミンとを反応させることにより調製される。

ホウ酸塩脂肪酸エポキシドは、一般的には、1種以上の上記ホウ素化合物と少なくとも1種のエポキシドの反応生成物である。ホウ酸塩脂肪酸エポキシドは、一般的には既知であり、米国特許第4,584,115号に開示されている。

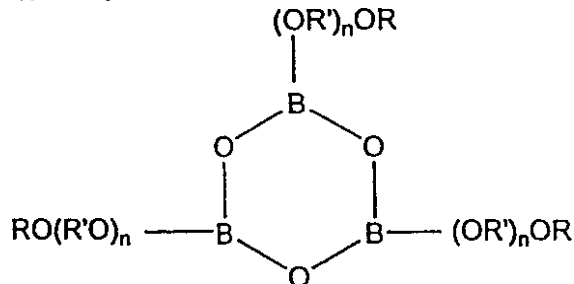
ホウ酸塩リン脂質は、リン脂質とホウ素化合物の組合わせを反応させることにより調製される。

20

ホウ酸エステルは、ホウ素源、例えば、ホウ酸とアルコールの反応により合成される。アルコールは、ポリオール、例えば、1,3-ジオールであり、炭素原子24個までを有する。

アルコールは、炭素と水素以外の原子、例えば、イオウを含んでもよい。

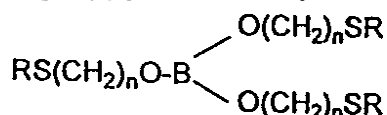
更に、欧州特許出願第0216909号には、メタホウ酸エステルが開示されており、下記式を有する。



30

(式中、Rは各々独立して水素又は炭素原子1~18個を有するヒドロカルビル基であり、R'は各々独立して炭素原子2~4個を有するアルキレン基である。)

ホウ素とイオウの双方を与える油溶性又は油分散性ホウ素化合物の例は、例えば、下記一般式の有機チオアルキルボレート耐摩耗性添加剤が記載されている米国特許出願第3303130号に開示されている。



40

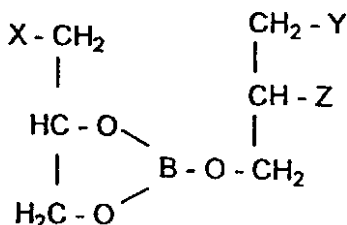
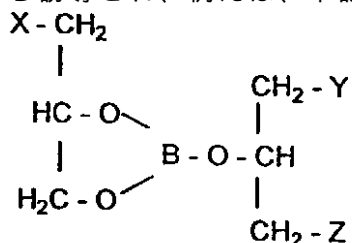
(式中、Rは水素、炭素原子1~16個を有するアルキル、アリール、アルカリル、アラルキル及びシクロアルキルからなる群より選ばれ、nは全て2~16の整数である。)これらの化合物は、チオアルコールとホウ酸とを少なくとも3:1のモル比で反応させることにより形成され、イオウとホウ素の重量比が3.33:1である耐摩耗性添加剤を与える。アルコール、ヒドロキシルスルフィドとホウ素化合物を反応させることにより形成された同様の化合物、及び潤滑油組成物における摩擦軽減剤としてのその使用は米国特許出願第4492640号に開示されている。

イオウを含むホウ酸エステルの他の例は、下記一般式(I)を有する。

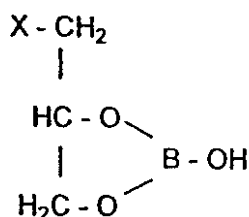
[illegible]
$$3\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SC}_2\text{H}_4\text{OH} + 3\text{H}_3\text{BO}_3 \xrightarrow[11.3\text{kPa}]{100^\circ\text{C}} \text{C}_8\text{H}_{17}\text{SC}_2\text{H}_4\text{O}-\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{SC}_8\text{H}_{17})_2-\text{O}-\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{SC}_8\text{H}_{17})_2-\text{O}-\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{SC}_8\text{H}_{17})_2 + 6\text{H}_2\text{O} \uparrow$$

50

ら誘導され、例えば、下記式の1種以上を有する。



10



20

(式中、X、Y及びZは同じでも異なってもよく、各々がヒドロキシル及び式-OCORのアルキルカルボキシル(Rは飽和でも不飽和でもよい炭素原子7～23個の直鎖又は分枝鎖アルキルである。)からなる群より選ばれる基である。)

ジチオカルバミン酸塩のホウ素塩、例えば、トリスジチオカルバミン酸ホウ素は、本発明の油溶性又は油分散性ホウ素化合物の例である。

ホウ酸塩清浄剤は、本発明に従って用いられる。中性又は過塩基性である。炭酸塩清浄剤の例としては、スルホン酸、サリチル酸、フェノール及びカルボン酸より選ばれた界面活性剤の金属塩が挙げられる。その金属は、典型的には、アルカリ又はアルカリ土類金属、例えば、カルシウムである。また、金属がアルカリ金属、アルカリ土類金属及び遷移金属より選ばれる金属炭酸塩の分散液も利用できる。

30

過塩基性金属化合物

本発明の潤滑剤組成物に用いるのに適した過塩基性金属化合物としては、アルカリ金属及びアルカリ土類金属添加剤、例えば、フェノール、スルホン酸、カルボン酸、サリチル酸及びナフテン酸より選ばれた界面活性剤の過塩基性油溶性又は油分散性カルシウム、マグネシウム、ナトリウム又はバリウム塩が含まれ、過塩基性は界面活性剤の油溶性塩によって安定化される金属、例えば、炭酸塩、塩基性炭酸塩、酢酸塩、ギ酸塩、水酸化物又はシュウ酸塩の油不溶性塩である。油溶性界面活性剤塩の金属は、油不溶性塩の金属と同じでも異なってもよい。好ましくは、油溶性塩又は油不溶性塩の金属のいずれも金属はカルシウムであることが好ましい。

40

1種以上の過塩基性金属化合物の各TBNは、少なくとも330、例えば、少なくとも350、更に好ましくは少なくとも400、最も好ましくは400～600、例えば、500までである。

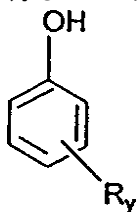
過塩基性金属化合物の界面活性剤系の界面活性剤は、例えば、芳香環上の置換基として少なくとも1個のヒドロカルビル基、例えば、芳香環上の置換基として含むことが好ましい。本明細書に用いられる“ヒドロカルビル”という用語は、関与する基が主に水素原子と炭素原子から構成されるが基の実質的な炭化水素の特性を損ねるのに不十分な割合での他の原子又は基の存在を除外しないことを意味する。有利には、本発明に従って用いる界面

50

活性剤のヒドロカルビル基は、脂肪族基、好ましくはアルキル又はアルキレン、特にアルキルであり、直鎖でも分枝鎖でもよい。界面活性剤の全炭素原子数は、所望の油溶性を与えるのに少なくとも十分でなければならない。

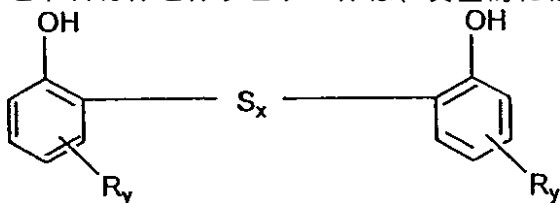
本発明に用いるフェノールは、非硫化でもよく、好ましくは硫化される。更に、本明細書で用いられる“フェノール”という語は、1個を超えるヒドロキシル基を含むフェノール(例えば、アルキルカテコール)又は縮合芳香環(例えば、アルキルナフトール)及び化学反応によって修飾されたフェノール、例えば、アルキレン架橋フェノール及びマンニッヒ塩基縮合フェノール;及びザリゲニン型フェノール(塩基性条件下でフェノールとアルデヒドの反応によって製造される)が含まれる。

好ましいフェノールは下記式から誘導される。



(式中、Rはヒドロカルビル基を示し、yは1~4を示す。)yが1より大きい場合、ヒドロカルビル基は同じでも異なってもよい。

潤滑油の過塩基性金属化合物においては、フェノールは硫化形態でよく用いられる。硫化ヒドロカルビルフェノールは、典型的には、下記式で表される。



(式中、xは通常は1~4である。)ある場合には、2個を超えるフェノール分子が S_x 橋で結合される。

上記式において、Rで表されるヒドロカルビル基は、有利にはアルキル基であり、有利には炭素原子5~100個、好ましくは5~40個、特に9~12個を有し、全てのRの炭素原子の平均数は油中の溶解性を十分に行なわせるために少なくとも約9である。好ましいアルキル基は、ノニル(トリプロピレン)基である。

下記の説明においては、ヒドロカルビル置換フェノールは便宜上アルキルフェノールと言われる。

硫化フェノール又は硫化石炭酸塩を調製するのに用いる硫化剤は、アルキルフェノールモノマー基間に $-(S)_x-$ 架橋基を導入する化合物又は元素とすることができる。従って、反応は、元素のイオウ又はそのハロゲン化物、例えば、二塩化イオウ又は更に好ましくは一塩化イオウで行なわれる。元素のイオウが用いられる場合、硫化反応はアルキルフェノール化合物を50~250℃、好ましくは少なくとも100℃で加熱することにより行なわれる。元素のイオウを用いることにより、典型的には、上記の架橋基 $-(S)_x-$ の混合物が得られる。イオウハロゲン化物を用いる場合には、硫化反応はアルキルフェノールを-10~120℃、好ましくは少なくとも60℃で処理することにより行なわれる。反応は、適切な希釈剤の存在下で行なわれる。希釈剤は、有利には実質的に不活性な有機希釈剤、例えば、鉱油又はアルカンを含む。いずれにしても反応は実質的に反応させるのに十分な時間行なわれる。通常は、硫化剤1当量あたり0.1~5モルのアルキルフェノールを用いることが好ましい。

元素のイオウが硫化剤として用いられる場合、塩基性触媒、例えば、水酸化ナトリウム又は有機アミン、好ましくは複素環アミン(例えば、モルホリン)を用いることが望ましい。硫化法の詳細は当業者に周知である。

調製される方法に無関係に、過塩基性金属化合物を調製するのに有効な硫化アルキルフェノールは一般的には希釈剤と未反応アルキルフェノールを含み、硫化アルキルフェノール

10

20

30

40

50

の質量に対して一般的には2~20質量%、好ましくは4~14質量%、最も好ましくは6~12質量%を含有する。

上記に示されるように、本明細書に用いられる語“フェノール”は、例えば、アルデヒドとの化学反応によって修飾されたフェノール、及びマンニッヒ塩基縮合フェノールを包含する。

フェノールが修飾されるアルデヒドとしては、例えば、ホルムアルデヒド、プロピオンアルデヒド及びブチルアルデヒドが含まれる。好ましいアルデヒドはホルムアルデヒドである。使用に適切なアルデヒド修飾フェノールは、例えば、米国特許出願第5 259 967号に記載されている。

マンニッヒ塩基縮合フェノールは、フェノール、アルデヒドとアミンの反応によって調製される。適切なマンニッヒ塩基縮合フェノールの例は、英国特許出願第2 121 432号に記載されている。

一般的に、フェノールは、置換基がフェノールの界面活性剤の特性を著しく損なわなければ上記以外の置換基が含まれてもよい。そのような置換基の例は、メトキシ基やハロゲン原子である。

本発明に用いられるサリチル酸は、非硫化でも硫化されてもよく、化学的に修飾されても及び/又は、例えば、上記フェノールのように追加の置換基を含んでもよい。ヒドロカルビル置換サリチル酸を硫化するのに上記と同じ方法が用いられ、当業者に周知である。サリチル酸は、典型的には、コルベ・シュミット法によりフェノキシドのカルボキシル化によって調製され、その場合、一般的には非カルボキシル化フェノールとの混合物で得られる(通常は希釈剤中)。

過塩基性清浄剤が誘導される油溶性サリチル酸における好ましい置換基は、上記フェノールの説明でRで表される置換基である。アルキル置換サリチル酸においては、アルキル基は炭素原子を有利には5~100個、好ましくは9~30個、特に14~20個含む。

本発明に従って用いられるスルホン酸は、典型的には、ヒドロカルビル置換、特にアルキル置換芳香族炭化水素、例えば、蒸留及び/又は抽出による石油の分別より得られたもののスルホン化、又は芳香族炭化水素のアルキル化によって得られる。例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、ピフェニル又はそのハロゲン誘導体、例えば、クロロベンゼン、クロロトルエン又はクロロナフタレンをアルキル化することにより得られるものが挙げられる。芳香族炭化水素のアルキル化は、触媒の存在下にハロパラフィン、パラフィンの脱水素によって得られるオレフィン、及びポリオレフィン、例えば、エチレン、プロピレン及び/又はブテンのポリマーのような炭素原子約3~100個以上を有するアルキル化剤で行なわれる。アルキルアリアルスルホン酸は、通常は炭素原子約7~約100個又はそれ以上を含む。その供給源に依存してアルキル置換芳香族部分に対して炭素原子約16~約80個、又は炭素原子12~40個を含むことが好ましい。

スルホン酸塩を得るためにそのアルキルアリアルスルホン酸を中和する場合、反応混合液中に炭化水素溶剤及び/又は希釈油、及び促進剤や粘度制御剤が含まれる。

本発明に従って用いられる他の種類のスルホン酸は、アルキルフェノールスルホン酸を含む。そのスルホン酸は硫化される。硫化されても硫化されなくてもそのスルホン酸はフェノールに匹敵する界面活性剤よりスルホン酸に匹敵する界面活性剤特性をもつと考えられる。

本発明の使用に適切なスルホン酸としては、アルケニルスルホン酸のようなアルキルスルホン酸も含まれる。その化合物においては、アルキル基は炭素原子を適切には9~100個、有利には12~80個、特に16~60個含む。

本発明に用いられるカルボン酸としては、モノ及びジカルボン酸が含まれる。モノカルボン酸は、炭素原子を好ましくは1~30個、特に8~24個含む。(本明細書がカルボン酸中の炭素原子数を示す場合、カルボキシル基内の炭素原子がその数に含まれる。)モノカルボン酸の例は、イソオクタン酸、ステアリン酸、アレイン酸、パルミチン酸及びベヘン酸である。イソオクタン酸は、所望される場合、商品名“セカノイック”としてエクソンケミカルから販売されているC8酸異性体の混合物の形で用いられる。他の適切な酸は、炭素

10

20

30

40

50

原子に第三置換を有するもの及び2個を超える炭素原子がカルボキシル基を分けているジカルボン酸である。更に、35個を超える炭素原子、例えば、炭素原子36～100個を有するジカルボン酸も適切である。不飽和カルボン酸は硫化される。サリチル酸は本明細書のためにはカルボキシル基を含むが、別の界面活性剤とみなされ、カルボン酸の界面活性剤であるとみなされない。(ヒドロキシル基も含むがフェノール界面活性剤とはみなされない。)

本発明に用いられる他の界面活性剤の例としては、次の化合物、及びその誘導体：ナフテン酸、特に1個以上のアルキル基を含むナフテン酸、ジアルキルホスホン酸、ジアルキルチオホスホン酸、及びジアルキルジチオホスホン酸、高分子量(好ましくはエトキシ化)アルコール、ジチオカルバミン酸、チオホスフィン、及び分散剤が挙げられる。これらの種類の界面活性剤は、当業者に周知である。アルキレン基がヒドロキシ基及び追加のカルボン酸基、又はアルキレン結合ポリ芳香族分子で置換され、その芳香族部分が少なくとも1個のヒドロカルビル置換フェノール及び少なくとも1個のカルボキシフェノールを含むヒドロカルビル置換カルボキシアルキレン結合フェノール、又はアルキレンジカルボン酸のジヒドロカルビルエステルも本発明の使用に適切である。かかる界面活性剤は欧州特許出願第708171号に記載されている。

2種以上の異なる界面活性剤が過塩基法で組込まれるハイブリッド材料の製造によって得られる少なくとも2種の界面活性剤、例えば、フェノール、スルホン酸、カルボン酸、サリチル酸及びナフテン酸を含む過塩基性金属化合物、好ましくは過塩基性カルシウム清浄剤も本発明の使用に適切である。

ハイブリッド材料の例は、界面活性剤のフェノールとスルホン酸の過塩基性カルシウム；界面活性剤のフェノールとカルボン酸の過塩基性カルシウム塩；界面活性剤のフェノール、スルホン酸及びサリチル酸の過塩基性カルシウム塩；及び界面活性剤のフェノールとサリチル酸の過塩基性カルシウム塩である。

“界面活性剤の過塩基性カルシウム塩”とは、油不溶性金属塩の金属陽イオンが実質的にカルシウム陽イオンである。少量の他の陽イオンが油不溶性金属塩に存在するが、油不溶性金属塩の陽イオンの典型的には少なくとも80モル%、更に典型的には少なくとも90モル%、例えば、少なくとも95モル%がカルシウムイオンである。カルシウム以外の陽イオンは、例えば、陽イオンがカルシウム以外の金属である界面活性剤の塩の過塩基性清浄剤の製造における使用から誘導される。界面活性剤の金属塩もカルシウムであることが好ましい。

過塩基性カルシウム清浄剤のTBNは好ましくは少なくとも330、例えば、少なくとも350、更に好ましくは少なくとも400、最も好ましくは400～600、例えば、500までである。少なくとも2種の過塩基性金属化合物が存在する場合には、一方の過塩基性金属化合物ともう一方の金属過塩基性化合物の質量/質量割合が好ましくは5:95～95:5、例えば、90:10～10:90；更に好ましくは20:80～80:20；特に70:30～30:70；有利には60:40～40:60の範囲である適切な質量割合が用いられる。

ハイブリッド材料の具体的な例としては、下記のものが含まれる。

i) 少なくとも1種がフェノール又はその誘導体であり、もう1種又は少なくとも他の1種がフェノール界面活性剤以外の界面活性剤である少なくとも2種の界面活性剤から誘導される、好ましくは誘導された界面活性剤系を含み、該界面活性剤系の前記フェノールの本明細書に記載されたように測定された割合が少なくとも10質量%であり、該過塩基性清浄剤のTBN: 界面活性剤%比(後に定義される)が少なくとも10である過塩基性カルシウム清浄剤。

TBN: 界面活性剤%比から独立して、界面活性剤系のフェノールの割合は少なくとも20質量%、好ましくは少なくとも40質量%、更に好ましくは少なくとも45質量%、例えば、50～90質量%の範囲である。フェノール割合から独立して、TBN: 界面活性剤%比は少なくとも11、好ましくは少なくとも14、更に好ましくは少なくとも16、有利には少なくとも16、特に少なくとも19、更に特に少なくとも21、例えば、少なくとも25、例えば、30以上まで、又は40以上までである。

ii) 少なくとも1種がサリチル酸又はその誘導体であり、もう1種又は少なくとも他の1種がサリチル酸界面活性剤以外の界面活性剤である少なくとも2種の界面活性剤から誘導される、好ましくは誘導された界面活性剤系を含み、該界面活性剤系の前記サリチル酸の本明細書に記載されたように測定された割合が少なくとも10質量%であり、該過塩基性清浄剤のTBN: 界面活性剤% 比(後に定義される)が少なくとも10である過塩基性カルシウム清浄剤。

TBN: 界面活性剤% 比から独立して、界面活性剤系のフェノールの割合は少なくとも20質量%、好ましくは少なくとも30質量%、更に好ましくは少なくとも45質量%、例えば、50~90質量%の範囲である。サリチル酸割合から独立して、TBN: 界面活性剤% 比は少なくとも11、好ましくは少なくとも14、更に好ましくは少なくとも16、有利には少なくとも18、特に少なくとも19、更に特に少なくとも21、例えば、少なくとも25、例えば、30以上まで、又は40以上までである。

iii) フェノールとスルホン酸から誘導される、好ましくは誘導された界面活性剤系を含み、該界面活性剤系の前記フェノールとスルホン酸の本明細書に記載されたように測定された割合が15:85~95:15質量%、好ましくは30:70~70:30質量%、特に40:60~60:40質量%の範囲であり、TBN: 界面活性剤% 比(後に定義される)が少なくとも15、好ましくは少なくとも17、特に19以上である過塩基性カルシウム清浄剤。

iv) フェノール、サリチル酸とスルホン酸から誘導される、好ましくは誘導された界面活性剤系を含み、該界面活性剤系の前記フェノールとサリチル酸とスルホン酸の本明細書に記載されたように測定された割合が5~90:5~90:20~80質量%、好ましくは20~80:20~80:10~50質量%、更に好ましくは30~50:25~50:15~35質量%の範囲であり、TBN: 界面活性剤% 比(後に定義される)が少なくとも10、好ましくは少なくとも12、特に14以上である過塩基性カルシウム清浄剤。

ハイブリッド材料のTBNは、好ましくは少なくとも330、例えば、少なくとも350、更に好ましくは少なくとも400、最も好ましくは400~600の範囲、例えば、500までである。

潤滑剤組成物中の過塩基性金属化合物の量は、有効成分に対して典型的には少なくとも0.5質量%、組成物の質量に対して特に0.5~20質量%、例えば、3~12質量%又は2~7質量%である。

本発明の過塩基性金属化合物はホウ酸塩であり、典型的にはホウ素寄与化合物、例えば、金属ホウ酸塩が過塩基性の一部を形成すると考えられる。ホウ酸塩過塩基性金属化合物が本発明に用いられる場合には、ホウ酸塩分散剤及び/又は油溶性又は油分散性ホウ素化合物の使用は、ホウ酸塩過塩基性金属化合物を含む潤滑剤組成物が本明細書に定義された粘度指数及びTBNを有するならば必要であっても必要でなくてもよい。重複を避けるために、本発明においてはホウ酸塩過塩基性化合物と組合わせた非ホウ酸塩分散剤は除外されない。

好ましくは、添加剤a)及びb)は分離している分子であるが、添加剤a)及びb)は必要な場合には単一分子、例えば、炭酸塩過塩基性金属清浄剤にひとつにまとめられる。

本明細書に用いられる‘有効成分’という語は、希釈剤でない添加材料を意味する。

本明細書に用いられる‘油性性’又は‘油分散性’という語は、化合物又は添加剤が可溶性、溶解性、混和性又は全ての割合で油に懸濁することができることを必ずしも意味しない。しかしながら、例えば、油が用いられる条件において企図された効果を十分示す程度まで油中に可溶性又は分散性であることを意味する。更に、他の添加剤の追加混合が所望される場合には高いレベルの具体的な添加剤の混合も可能である。

本発明の潤滑剤組成物及び添加剤濃縮物は、混合前後に化学的に同じままであってもなくてもよい個々の(即ち、別個の)特定成分を含み、一例が本明細書に記載されるa)及びb)である。

過塩基性清浄剤における界面活性剤の%、及び界面活性剤系における個々の界面活性剤、例えば、フェノールの%は、下記の方法によって測定された%である。

1. 過塩基性清浄剤の透析

既知量(Ag、約20g)の液体過塩基性カルシウム清浄剤化合物(実質的に潤滑油添加剤を含み

10

20

30

40

50

ない)を、ソックスレー抽出器(高さ150mm×内径75mm)において1時間当たり3～4回の速度のサイフォンで吸い上げるn-ヘキサンを用いて20時間膜を透析させる。膜は、実質的に全ての金属含有物質を保持しかつ実質的に全ての試料の残りを通過させるものでなければならない。適切な膜の例は、トロジャンスの商品名でカーターワランス社の事業部、カータースプロダクツ、ニューヨークNY 10105から販売されているガムゴム膜である。透析工程の完了で得られた透析物と残留物を蒸発乾固し、次に、残存している揮発性物質を真空オーブン(1トル未満又は約130Pa未満、100)で除去する。乾燥した残留物のグラム質量をBとする。液体試料中の過塩基性清浄剤物質の%(C)は次の式で示される。

$$C = \frac{B}{A} \times 100\%$$

10

透析法のバックグラウンド情報は、Amos, R. & Albaugh, E.W., "Chromatography in Petroleum Analysis", Altgelt, K.H. & Gouw, T.H., Eds, p.417-422, Marcel Dekker, Inc. ニューヨーク&バーゼル, 1979に示されている。

2. TBN: 全界面活性剤%比の定量

8.1.1. 項で少なくとも200mlの25容量%塩酸(sp.gr.1.18)を用いる以外は、既知量(Dg、約10g)の乾燥残留物をASTM D3712の8.1～8.1.2項に記載されているように加水分解する。塩酸の使用量は、過塩基性清浄剤残留物の有機物質(界面活性剤)と無機物質(カルシウム含有物質、例えば、塩化カルシウム)への酸性化/加水分解を行なうのに十分な量でなければならない。合わせたエーテル抽出液は、無水硫酸ナトリウムを通過させることにより乾燥する。硫酸ナトリウムを純粋なエーテルですすぎ、合わせたエーテル溶液を蒸発乾固(約110)して加水分解した残留物を得る。加水分解した乾燥残留物のグラム質量をEとする。

20

最初の液体過塩基性清浄剤中の全界面活性剤の%、Yは次の式で示される。

$$Y = \frac{E}{D} \times C$$

TBN: 界面活性剤%比、Xは次の式で示される。

$$X = \frac{\text{液体過塩基性清浄剤のTBN}}{Y}$$

Xを求めるにあたり遊離形態の界面活性剤の質量(即ち、塩又は他の誘導体の形ではない)を用いることは留意される。

3. 界面活性剤系における個々の界面活性剤(遊離形態)の定量

30

下記の方法は、過塩基性清浄剤から誘導された加水分解した界面活性剤混合物から個々の界面活性剤を加水分解した形で単離する。下記に示される各界面活性剤の割合は、加水分解した界面活性剤混合物中の加水分解した形の個々の界面活性剤の質量割合である。従って、例えば、過塩基性清浄剤が石炭酸カルシウム/スルホン酸カルシウム/サリチル酸カルシウム界面活性剤系を含む場合、界面活性剤系における個々の界面活性剤の割合は各々フェノール、スルホン酸とサリチル酸の割合として表される。

個々の界面活性剤の割合は、下記の方法によって求められる。

上記の得られた加水分解乾燥残留物既知量(Fg、約1g)を60～100USメッシュフロリジルを充填した450×25mm(内径)のフリットガラスカラムの上部に入れる。フロリジルは、CAS No. 8014-97-9をもつケイ酸マグネシウムである。カラムを、極性が大きくなっていく7種の溶剤、即ち、ヘプタン、シクロヘキサン、トルエン、エチルエーテル、アセトン、メタノール及び最後にクロロホルム50容量%、イソプロパノール44容量%とアンモニア溶液(sp.gr. 0.88)6容量%の混合液各々250ml部で溶離する。各画分を集め、蒸発乾固し、得られた残留物の重量を計り、分析して画分に含まれる界面活性剤の量(G^1 、 G^2 、 G^3 . . . g)と種類を求める。

40

画分(又は加水分解残留物)の分析は、例えば、当業者に既知のクロマトグラフィー法、分光法及び/又は滴定(呈色指示薬又は電位差)法によって行なわれる。過塩基性清浄剤がスルホン酸塩界面活性剤とサリチル酸塩界面活性剤を含有する場合、それらの界面活性剤の加水分解によって得られたスルホン酸とサリチル酸は、通常、カラムから一緒に溶離される。その場合にも混合液中に含むスルホン酸の割合を求めることが必要である場合にも混

50

合液中のスルホン酸の割合はEpton, Trans. Far. Soc. April. 1948, 226に記載された方法によって求められる。

上記の方法においては、ある界面活性剤の加水分解した形の質量(グラム、 H^1 とする)をそれを含むしている画分から求め、最初の過塩基性清浄剤の界面活性剤系における界面活性剤の割合は下記の通りである。

$$\frac{H^1}{F} \times 100\%$$

界面活性剤系に対する個々の界面活性剤(遊離形態、即ち、塩又は他の誘導体の形ではない)の%(質量)は、‘反応性成分’(r.i.)の%が界面活性剤の出発物質の各々に対して既知であれば出発物質として用いられる界面活性剤の割合から予想される。次に、液体過塩基性生成物中の全界面活性剤(遊離形態)の%が予想され、TBN:界面活性剤%比が求められる。本明細書に用いられる‘反応性成分’という語は金属カルシウムと関連がある界面活性剤の質量%である。

10

船舶用エンジンに用いるのに適した潤滑油は、追加の添加剤として分散剤と耐摩耗添加剤を含むことが有利であり、他の添加剤、例えば、酸化防止剤、泡消し剤及び/又はさび止め剤も含まれる。

酸化インヒビター又は酸化防止剤は、鉱油が使用中に劣化する傾向を減少させ、その劣化の証拠は、例えば、金属表面上のワニス様付着物やスラッジの生成、及び粘度増加である。適切な酸化インヒビターとしては、硫化アルキルフェノール及びそのアルカリ又はアルカリ土類金属塩;ジフェニルアミン;フェニルナフチルアミン;及びリン硫化又は硫化炭化水素が含まれる。

20

潤滑油組成物に用いられる他の酸化インヒビター又は酸化防止剤は、油溶性銅化合物を含む。その銅は、適切な油溶性銅化合物として油中に配合される。油溶性とは、通常の配合条件下で油又は添加剤パッケージに油溶性であることを意味する。銅は、例えば、銅ジヒドロカルビルチオホスフェート又はジチオホスフェートの形である。また、銅は合成又は天然カルボン酸、例えば、 $C_8 \sim C_{18}$ 脂肪酸、不飽和酸、又は分枝カルボン酸の銅塩として添加される。また、油溶性のジチオカルバミン酸銅、スルホン酸銅、石炭酸銅及びアセチルアセトン酸銅も有効である。特に有効な銅化合物の例は、アルケニルコハク酸又は無水物から誘導された塩基性、中性又は酸性銅の Cu^I 及び/又は Cu^{II} 塩である。

追加の清浄剤及び金属さび止め剤としては、スルホン酸、アルキルフェノール、硫化アルキルフェノール、アルキルサリチル酸、チオホスホン酸、ナフテン酸、及び他の油溶性モノ及びジカルボン酸の過塩基性でありかつTBNが300未満である金属塩が含まれる。清浄剤/さび止め剤の代表例、及びその調製方法は欧州特許出願第208 560号に示されている。サリチル酸の金属塩の場合には、金属塩のTBNは200未満である。

30

耐摩耗性添加剤は、その名前が示すように金属部分の摩耗を減少させる。耐摩耗性添加剤としてジヒドロカルビルジチオリン酸亜鉛(ZDDP)が非常に広く用いられている。油系組成物に使用するために特に好ましいZDDPは、式 $Zn[SP(S)(OR^1)(OR^2)]_2$ (R^1 及び OR^2 は炭素原子1~18個、好ましくは2~12個を有する。)を有するものである。

潤滑油流動向上剤としても知られる流動点降下剤は、流体が流れる又は流される最低温度を低下させる。その添加剤は周知である。泡の制御は、ポリシロキサン型の泡消し剤、例えば、シリコン油又はポリジメチルシロキサンによって供給される。

40

TPE0(トランクピストンエンジン油)用添加剤の典型的な割合は次の通りである。

添加剤	質量%a.i.* (広範囲)	質量%a.i.* (好適範囲)
清浄剤	0.5-10	2-7
分散剤	0.5-5	1-3
耐摩耗添加剤	0.1-1.5	0.5-1.3
酸化インヒビター	0.2-2	0.5-1.5
さび止め剤	0.03-0.15	0.05-0.1
流動点降下剤	0.03-0.15	0.05-0.1
鉱油又は合成基油	残量	残量

10

*** 最終油に対する有効成分質量%。**

MDCL(船舶用ディーゼルシリンダー潤滑剤)用添加剤の典型的な割合は次の通である。

添加剤	質量%a.i.* (広範囲)	質量%a.i.* (好適範囲)
清浄剤	1-18	3-12
分散剤	0.5-5	1-3
耐摩耗添加剤	0.1-1.5	0.5-1.3
流動点降下剤	0.03-0.15	0.05-0.1
鉱油又は合成基油	残量	残量

20

*** 最終油に対する有効成分質量%。**

複数の添加剤が用いられる場合、不可欠ではないが添加剤を含む1種以上の添加剤パッケージ又は濃縮物を調製することが望ましく、よって数種の添加剤が基油に同時に添加されて潤滑油組成物を形成する。添加剤パッケージを潤滑油に溶解すると溶剤と弱い加熱を伴った混合により促進されるが、これは不可欠ではない。添加剤パッケージは、典型的には、添加剤パッケージが所定量の基油潤滑剤と混合される場合の最終配合剤において所望の濃度を与える適量の添加剤を含むように、及び/又は企図した機能を行うように配合される。従って、本発明の成分a)及びb)は、少量の基油又は他の適合できる溶剤に他の望ましい添加剤と共に添加されて添加剤パッケージに対して、例えば、重量が約2.5～約90質量%、好ましくは約5～約75質量%、最も好ましくは約8～約60質量%の適切な割合の添加剤で残部が基油である量で有効成分を含む添加剤パッケージを形成する。

30

最終配合剤は、添加剤パッケージを典型的には約5～40質量%含み、残部は基油である。本発明によれば、船舶用ディーゼルエンジン用ポリブテンを含まない潤滑剤組成物の製造方法であって、多量の潤滑粘性油及び少量の本明細書に定義されたa)及びb)を混合する工程を含み、該組成物のTBNが少なくとも10、例えば、少なくとも20であり、該組成物の粘度指数が少なくとも90、好ましくは少なくとも100、更に好ましくは少なくとも105である、前記方法が提供される。

実施例

本発明を具体的に説明するが、決して下記の実施例に限定されない。

成分

40

実施例に用いる成分は次のものである。

過塩基性金属化合物:

Xは、次のように調製した界面活性剤フェノールとスルホン酸(石炭酸塩/スルホン酸塩)の過塩基性カルシウム塩である。

トルエン(350～540gの範囲から選定)、メタノール(270～330gの範囲から選定)と水(15～26gの範囲から選定)を反応器に導入し、温度を約20℃に維持しつつ混合した。11gの希釈油を加え、混合液を20℃に維持した。水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)(71g)を加え、混合液を攪拌しながら40℃に加熱した。この方法で得られたスラリーにフェノール、スルホン酸と100gのトルエンの40℃に維持した混合液を加え、続いて別量(50g)のトルエンを加えた。

界面活性剤を水酸化カルシウムで中和した後、混合液の温度を約28℃に下げ、約28℃に維

50

持しつつ二酸化炭素(31g)を実質的に全ての二酸化炭素が反応混合液に吸収されるような速度で混合液に注入して塩基性物質を形成した。次に、温度を60分かけて60℃に上げ、続いて混合液を30分かけて約28℃の温度に冷却した。28℃において、別量の水酸化カルシウム(63g)を加え、二酸化炭素(31g)を充填した。この第2炭酸化工程後、温度を90分かけて60℃に上げた。

引き続き、極性溶媒を留去し、生成物をろ過して沈降物を除去した。残存している揮発性物質を留去し、希釈油(122g)を加えた。

上記調製において用いたフェノールは、一塩化イオウ及びtert-ノニル(トリプロピレン)フェノール(主にパラ置換)とtert-ジノニルフェノール(主に2,4-置換)の65/35(質量)から合成された(a.i.= 84; r.i.=40)硫化アルキルフェノールであり、上記調製において用いたスルホン酸は分子量が683のS03(液体S02中)から誘導された(a.i.= 96; r.i.=84)アルキルベンゼンスルホン酸である。

フェノールとスルホン酸を、TBNが410及びTBN:界面活性剤%比が20である過塩基性金属化合物を得るのに適した量で用いた。

Yは、アジビスからADX 410として入手した典型的なTBNが400の高TBNアルキル石炭酸カルシウム添加剤である。

Zは、シェルインターナショナルケミカル社からSAP005として入手した典型的なTBNが275の高過塩基性アルキルサリチル酸カルシウムである。

分散剤:

Pは、ポリイソブテニルコハク酸無水物-ポリアミン反応生成物である。

Qは、典型的なホウ素含量が0.35質量%であるホウ酸ポリイソブテニルコハク酸無水物-ポリアミン反応生成物である。

Rは、典型的なホウ素含量が1.3質量%であるホウ酸ポリイソブテニルコハク酸無水物-ポリアミン反応生成物である。

ベースストック:

用いたベースストックは、イギリス石油から入手した粘度指数が95であるBP500SNベースストックである。

潤滑剤組成物及び試験

(a)ある種の過塩基性金属化合物のみ、(b)ある種の分散剤のみ、及び(c)ある種の過塩基性金属化合物とある種の分散剤の双方をベースストックと混合することにより船舶用ディーゼル潤滑油としての潤滑剤組成物を調製した。具体的な成分とベースストックを60℃で1時間混合することにより混合を行った。用いた成分及びその質量割合を確認実施例として表1及び表2に示す。数字による確認実施例は本発明の実施例であり、文字による確認実施例は本発明ではなく、比較のために示されている。

各実施例の潤滑組成物を、ASTM D445の方法に準じる40℃と100℃における動粘度を測定することにより試験した。測定した動粘度から組成物の粘度指数(VI)を算出した。組成物を製造ために用いた成分のTBN及びホウ素含量から各組成物のTBN及びホウ素含量を算出した。

結果

試験で得られた結果を下記表1及び表2に示す。

10

20

30

40

表 1

実施例	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
過塩基性金属化合物 X	0	28	60	80	0	0	0	0	0	17.4
過塩基性金属化合物 Y(1)	28	0	0	0	0	0	0	0	0	0
分散剤 P(3)	0	0	0	0	3	0	0	0	0	3
分散剤 Q(4)	0	0	0	0	0	3	0	4	0	0
分散剤 R(5)	0	0	0	0	0	0	3	0	4	0
ベーススツック(6)	72	72	40	20	97	97	97	96	96	79.6
KV40°C, センチストーク	140.4	140.3	367.5	1021	102.3	102.8	99.86	105.6	102.1	133.3
KV100°C, センチストーク	14.6	14.7	29.1	60.7	11.4	11.4	11.2	11.7	11.5	14.3
粘度指数	103	105	109	116	97	98	98	99	99	105
TBN, mg KOH/g	112.0	115.0	246.0	328.0	0.9	0.9	0.8	1.2	1.0	72.2
ホウ素, 質量%	0	0	0	0	0	0.01	0.039	0.014	0.052	0

表 2

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8
過塩基性金属化合物 X	0	0	17.4	25	25	28	28	60
過塩基性金属化合物 Y(1)	25	28	0	0	0	0	0	0
分散剤 Q(4)	3	3	3	3	0	3	4	3
分散剤 R(5)	0	0	0	0	3	0	0	0
ベーススツック(6)	72	69	79.6	72	72	69	68	37
KV40°C, センチストーク	162.6	168.1	133.6	154.2	146.5	163.4	177.4	453.1
KV100°C, センチストーク	16.5	17.0	14.6	16.8	16.5	17.2	19.3	36.5
粘度指数	107	108	109	117	119	114	124	122
TBN, mg KOH/g	100.9	112.9	72.2	103.4	103.3	115.9	116.2	246.9
ホウ素, 質量%	0.01	0.01	0.01	0.01	0.039	0.01	0.014	0.01

表2つづき

実施例	9	10	11	12	13
過塩基性金属化合物 X	80	17.4	17.4	0	0
過塩基性金属化合物 Y(1)	0	0	0	0	0
過塩基性金属化合物 Z(1)	0	0	0	17.4	17.4
分散剤 Q(4)	3	0	0	3	6
分散剤 R(5)	0	3	4	0	0
ベーススチック(6)	17	79.6	78.6	79.6	76.6
KV40°C, センチストーク	136.7	127.4	132.9	117.3	142.3
KV100°C, センチストーク	80.9	14.3	15.1	14.2	18.2
粘度指数	128	112	116	121	143
TBN, mg KOH/g	328.9	72.1	72.3	49.2	50.1
ホウ素, 質量%	0.01	0.039	0.052	0.01	0.021

表1の実施例AとFの結果と表2の実施例2と比較することにより炭酸塩分散剤と過塩基性金属化合物双方を含む組成物(即ち、本発明)の粘度指数が同じ成分のみを含む組成物より高いことがわかる。

粘度指数向上の同じ効果が下記の比較についても明らかである。

- i) 表1の実施例B及びFと表2の実施例6;
- ii) 表1の実施例C及びFと表2の実施例8;

10

20

30

40

50

iii) 表1の実施例B及びHと表2の実施例8; 及び
iv) 表1の実施例D及びFと表2の実施例9。

一般的には、実施例1～13の結果からホウ酸塩分散剤と過塩基性金属化合物双方を含む潤滑組成物が驚くべき高粘度指数を有することがわかる。更に、これらの実施例の潤滑組成物は高粘度指数ベースストック、又は粘度調整剤、又はブライトストックを含むことを必要とせずに高粘度指数を示した。

更に、実施例3、10及び11の結果と実施例Jとの比較からホウ素含有組成物がホウ素を含まない組成物より粘度指数が高いことがわかる。また、ホウ素質量%の高い組成物は粘度指数が高いことも結果からわかる。この傾向は、実施例12と13についても明らかである。

フロントページの続き

(74)代理人 100086771

弁理士 西島 孝喜

(74)代理人 100084663

弁理士 箱田 篤

(72)発明者 ダン エイドリアン

イギリス オックスフォードシャー エスエヌ7 7アールエヌ ファーリングドン アッフイン
グトン クラーヴェン コモン 22

(72)発明者 レナック アラン ルイ ビエール

フランス エフ 76000 ルーアン リュー ド ラ レピュブリック 16

(72)発明者 スキーナー フィリップ

イギリス オックスフォードシャー オーエックス11 0イーダブリュー ディドコット ハー
ウェル ザ クリーヴ 4

合議体

審判長 井上 雅博

審判官 中田 とし子

審判官 東 裕子

(56)参考文献 特開平02-008296(JP,A)

特開昭55-021490(JP,A)

日本潤滑学会編,「潤滑用語解説集」,株式会社朝倉書店,1970年12月25日,p.70

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C10M101/00-177/00