

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5424522号  
(P5424522)

(45) 発行日 平成26年2月26日(2014.2.26)

(24) 登録日 平成25年12月6日(2013.12.6)

(51) Int. Cl.		F I
C 1 O M 169/04	(2006.01)	C 1 O M 169/04
C 1 O M 133/06	(2006.01)	C 1 O M 133/06
C 1 O M 133/08	(2006.01)	C 1 O M 133/08
C 1 O M 135/18	(2006.01)	C 1 O M 135/18
C 1 O N 10/12	(2006.01)	C 1 O N 10:12

請求項の数 6 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-67205 (P2004-67205)	(73) 特許権者	500010875
(22) 出願日	平成16年3月10日 (2004.3.10)		インフィニウム インターナショナル
(65) 公開番号	特開2004-269893 (P2004-269893A)		リミテッド
(43) 公開日	平成16年9月30日 (2004.9.30)		イギリス オックスフォードシャー オー
審査請求日	平成19年3月8日 (2007.3.8)		エックス13 6ピーピー アービングド
審判番号	不服2011-25969 (P2011-25969/J1)		ン ミルトン ヒル ピーオーボックス
審判請求日	平成23年12月1日 (2011.12.1)		1
(31) 優先権主張番号	10/385312	(74) 代理人	100082005
(32) 優先日	平成15年3月10日 (2003.3.10)		弁理士 熊倉 禎男
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100084663
			弁理士 箱田 篤
		(74) 代理人	100093300
			弁理士 浅井 賢治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エンジンオイル組成物用の摩擦改質剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

潤滑粘性のオイルと摩擦改質燃料節約添加剤として有効量のエステルとを含む潤滑油組成物であって、前記エステルが

(i) 式 $R_1R_2R_3N$ の第三級アミン(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ の各々が $C_2$ - $C_4$ ヒドロキシアルキル基である)；と(ii)10から30の炭素原子を有する飽和又は不飽和脂肪酸；

との反応生成物として形成され、

エステルが30-60質量%のジエステル、10-40質量%のモノエステル及び10-40質量%のトリエステルを含むモノ-、ジ-及びトリエステルの混合物であり、

組成物が、25-1000 ppmのモリブデンを提供する量の有機モリブデン添加剤を含み、有機モリブデン添加剤が3原子核モリブデンジチオカルバメートである前記潤滑油組成物。

10

【請求項 2】

0.08質量%以下のP及び15質量%未満のNOACK揮発度を有する、請求項1の組成物。

【請求項 3】

0.05-2.0質量%のエステルが存在している、請求項1の組成物。

【請求項 4】

第三級アミンがトリエタノールアミンである、請求項1の組成物。

【請求項 5】

脂肪酸が16から22の炭素原子を有する、請求項1の組成物。

20

## 【請求項6】

脂肪酸が牛脂脂肪酸である、請求項1の組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、内燃機関のために特に有用な潤滑油に関する。より詳しくは、本発明は、特定の摩擦改質剤の使用を通じて燃料節約及び燃料節約保持における改良を示す潤滑油組成物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

本発明は、特定の第三級ヒドロキシアミンの脂肪酸エステル誘導体を摩擦改質剤として使用することが、それらの添加物を含む潤滑油に対する燃料節約及び燃料節約保持の増進を提供し得るという発見に基づいている。

1960年8月30日にSaundersに対して発行された米国特許第2,951,041号は、トリエタノールアミンオレート塩を含み得るアルキレンオキシド オイルに基づく合成潤滑剤を開示している。1980年6月17日にZaweskiに対して発行された米国特許第4,208,293号は、摩擦を減少する量のジエタノールアミンの脂肪酸エステルを含み、クランクケース潤滑剤として使用するための潤滑油を開示している。1939年3月21日にMoranらに対して発行された米国特許第2,151,300号は、有機リン エステル化合物とアミンとの組合せを含む潤滑油を開示している。列挙されているアミン類は、トリエタノールアミンステアレートの塩である。

## 【0003】

【特許文献1】米国特許第2,951,041号明細書

【特許文献2】米国特許第4,208,293号明細書

【特許文献3】米国特許第2,151,300号明細書

## 【発明の開示】

## 【課題を解決するための手段】

## 【0004】

本発明によると、潤滑粘性のオイルと、摩擦改質燃料節約添加剤として有効量のエステルとを含む潤滑油組成物が開示される。前記エステルは、

(i) 式 $R_1R_2R_3N$ の第三級アミン（式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ が1から6の炭素原子を含む脂肪族ヒドロカルビル基、好ましくはアルキル基を表し、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ の少なくとも一つがヒドロキシル基を有する）；と

(ii) 10から30の炭素原子を有する飽和又は不飽和脂肪酸；

との反応生成物として形成される。好ましくは、前記第三級アミンが、2から4の炭素原子を有するヒドロキシアシル基を少なくとも一つ有する。前記エステルは、脂肪酸のアシル基とのエステル化に幾つのヒドロキシル基が利用可能であるかに依存して、モノ-、ジ-若しくはトリ-エステル又はそれらの混合物であり得る。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0005】

好ましい態様は、

(i) 式 $R_1R_2R_3N$ の第三級ヒドロキシアミン（式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ が $C_2$ - $C_4$ ヒドロキシアシル基であり得る）；と

(ii) 10から30の炭素原子を有する飽和又は不飽和脂肪酸；

との反応生成物として形成されるエステルの混合物を含み、そのようにして形成されたエステルの混合物は少なくとも約30-60質量%、好ましくは45-55質量%のジエステル（例えば約50質量%のジエステル）；10-40質量%、好ましくは20-30質量%のモノエステル（例えば25質量%のモノエステル）；及び10-40質量%、好ましくは20-70質量%のトリエステル（例えば25質量%のトリエステル）を含んでいる。

好ましくは、本発明の潤滑油組成物が、ASTM D5800によって測定する場合に、約15質量

10

20

30

40

50

%以下(例えば4-15質量%)のNOACK揮発度を有し得る。

好ましい第三級ヒドロキシアミンには、トリエタノールアミン、プロパノ-ルジエタノールアミン、エタノールジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノ-ルアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、エチルジエタノールアミン及びそれらの混合物が挙げられるが、これだけに限られない。トリエタノールアミンが特に好ましい。

【0006】

本発明に用いられるエステルを形成することに適する脂肪酸は、約10-30の炭素原子を有し、好ましくは前記脂肪酸がオレイン酸、パルミチン酸、エルカ酸、エイコサン酸及びそれらの混合物のような第一級 $C_{16}$ - $C_{22}$ 酸である。好ましい酸は、ソヤ(soya)脂肪酸、大豆脂肪酸、タル油脂肪酸、キャノーラ油脂肪酸、ひまわり油脂肪酸、綿実油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、ヤシ油脂肪酸又は牛脂脂肪酸のような自然源の脂肪酸混合物によって記述される。最も好ましい脂肪酸は、9:1より大きい比率のシス:トランス異性体を有する牛脂/蒸留牛脂脂肪酸の混合物である。

脂肪酸と第三級ヒドロキシアミンとのエステル化は、反応生成物が5より下の酸価を有するまで、約175-210の温度で行われる。脂肪酸のアミンに対するモル比は、一般的に約1.5-2.6の範囲であって、好ましくは約1.6-1.8の範囲である。

反応は酸によって触媒され、前記酸にはスルホン酸、リン酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、シュウ酸、次亜リン酸又は許容されるルイス酸が挙げられるが、これだけに限られない。脂肪酸の質量を基準として、典型的には0.02-0.2質量%、より好ましくは0.1-0.15質量%の酸性触媒が、エステルを製造する工程に使用される。

一般的に言うと、前記摩擦改質剤は0.05-2質量%、好ましくは0.02-1質量%、最も好ましくは0.3-0.75質量%(例えば約0.6質量%)の量で潤滑油に用いられる。

好ましい態様は、本発明のエステル、特に上述のモノ-、ジ-及びトリエステルの好ましい混合物を含む潤滑油組成物を含み、前記組成物は、(ASTM D5185によって決定した場合に)完成品のオイル組成物に25-1000 ppm、好ましくは25-100 ppmのモリブデンを提供するように有機モリブデン添加剤も含む。

【0007】

前記のような油溶性の有機モリブデン化合物の例として、ジチオカルバメート類、ジチオフォスフェート類、ジチオフォスフィネート類、キサントレート(xanthate)類、チオキサントレート(thioxanthate)類、スルフィド類等及びそれらの混合物が挙げられ得る。特に好ましくは、モリブデンのジチオカルバメート類、ジアルキルジチオフォスフェート類、アルキルキサントレート類及びアルキルチオキサントレート類である。

加えて、モリブデン化合物は酸性モリブデン化合物であってもよい。これらの化合物は、ASTMテストD-664又はD-2896滴定法によって測定した場合に典型的には6価である塩基性窒素化合物と反応し得る。モリブデン酸には、アンモニウムモリブデート、ナトリウムモリブデート、カリウムモリブデート及び他のアルカリ金属モリブデート類、並びに例えば水素ナトリウムモリブデート、 $MoOCl_4$ 、 $MoO_2Br_2$ 、 $Mo_2O_3Cl_6$ 、三酸化モリブデン又は同様な酸性モリブデン化合物といった他のモリブデン塩が含まれる。

本発明の組成物に有用なモリブデン化合物に共通するのは、式  $Mo(ROCS_2)_4$  及び  $Mo(RSCS_2)_4$  の有機モリブデン化合物である(式中、Rが一般的には1-30の炭素原子、好ましくは2-12の炭素原子のアルキル基、アリール基、アラルキル基及びアルコキシアリル基からなる群より選択される有機基であって、最も好ましくは2-12の炭素原子のアルキル基である)。特に好ましくは、モリブデンのジアルキルジチオカルバメート類である。

【0008】

本発明の潤滑剤組成物に有用な有機モリブデン化合物の別の群は、3原子核(trinuclear)のモリブデン化合物、特に式  $Mo_3S_kL_nQ_z$  のもの及びそれらの混合物である

(式中、

Lが、独立に選択されるリガンドであって、化合物をオイル中に溶解又は分散させ得るのに十分な数の炭素原子を有する有機基を有し;

10

20

30

40

50

nが1から4であり；

kが4から7までを変動し；

Qが水、アミン類、アルコール類、ホスフィン類及びエーテル類のような中性電子供与化合物の群より選択され；

zが0から5であり、非化学量論的な値を含む）。

nが3、2又は1である場合には、3原子核モリブデン化合物に電氣的な中立性を与えるために、適切な電荷のイオン種が必要とされる。前記イオン種は、例えば一原子価又は二原子価といったいずれかの原子価であり得る。さらに前記イオン種は負に荷電していてもよく、すなわち陰イオン種であってもよく、又は正に荷電していてもよく、すなわち陽イオン種であってもよく、又は陰イオンと陽イオンとの組合せであってもよい。これらの用語は当業者には既知である。前記イオン種は、共有結合を通じて、すなわちコア中の一つ以上のモリブデン原子と配位結合して、又は対イオンの場合のように静電結合若しくは相互作用を通じて、又は共有結合と静電結合との間の中間の結合形態を通じて、化合物中に存在し得る。陰イオン種の例には、ジスルフィド、ヒドロキシド、アルコキシド、アミド、チオシアネート又はそれらの誘導体が挙げられる；好ましくは陰イオン種がジスルフィドイオンである。陽イオン種の例には、アンモニウムイオン、及びアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン又は遷移金属イオンのような金属イオンが挙げられ、好ましくはRが独立にH又はアルキル基である $[\text{NR}_4]^+$ のようなアンモニウムイオンであり、より好ましくはRがHである、すなわち $[\text{NH}_4]^+$ である。リガンドの有機基には全て、少なくとも25、少なくとも30又は少なくとも35の炭素原子のように、少なくとも21の総炭素原子が存在すべきである。

10

20

リガンドは、以下の基及びこれらの混合物から独立に選択される

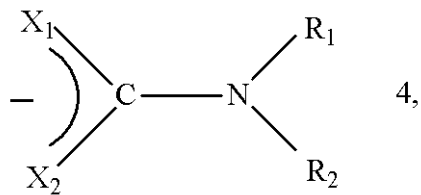
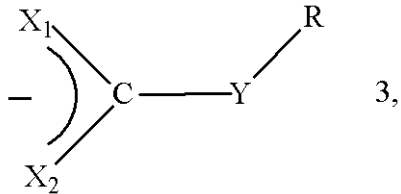
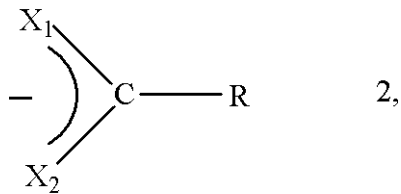
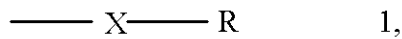
30

40

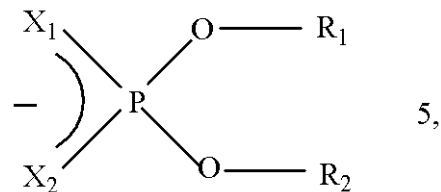
50

【 0 0 0 9 】

【化 1】



及び



【 0 0 1 0 】

(式中、

X、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>及びYが、酸素及び硫黄の群から独立に選択され；R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びRが、同一であっても又は異なってもよく、水素及び有機基から独立に選択される)。

好ましくは、前記有機基が、アルキル基(例えば、リガンドの残りに結び付く炭素原子が第一級又は第二級である)、アリール基、置換アリール基及びエーテル基のようなヒドロカルビル基である。より好ましくは、各リガンドが同一のヒドロカルビル基を有する。

“ヒドロカルビル”という用語は、リガンドの残りに直接結び付く炭素原子を有する置換基を表し、本発明の文脈では特性が優勢にヒドロカルビルである。このような置換基は、次のものを含む：

1．脂肪族(例えばアルキル又はアルケニル)置換基、脂環式(例えばシクロアルキル又はシクロアルケニル)置換基、芳香族-、脂肪族-若しくは脂環式-置換芳香族原子核等、又はリガンドの別の部分を通じて環が完成されている環式置換基(つまり、いずれか2つの指示された置換基が一緒になって脂環式基を形成し得る)である、炭化水素置換基；

2．本発明の文脈では、置換基の優勢なヒドロカルビル特性を変えない非炭化水素基を含む、置換炭化水素置換基。当業者であれば、適切な基(例えば、ハロ、特にクロロ及

10

20

30

40

50

びフルオロ、アミノ、アルコキシル、メルカプト、アルキルメルカプト、ニトロ、ニトロソ、スルホキシ等)を知っているであろう；

3. 本発明の文脈の中での特性は優勢に炭化水素であるが、他の炭素原子で構成される鎖又は環に存在する炭素以外の原子を含む置換基である、ヘテロ置換基。

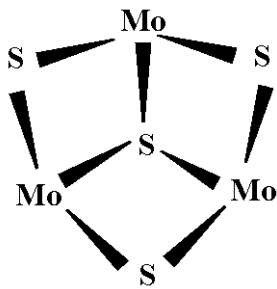
【0011】

重要なのは、リガンドの有機基が、化合物をオイル中に溶解又は分散させるために十分な数の炭素原子を有することである。例えば、各基の炭素原子の数は、一般的に約1から約100、好ましくは約1から約30、より好ましくは約4から約20の範囲であり得る。好ましいリガンドには、ジアルキルジチオホスフェート、アルキルキサソテート(alkylxanthate)及びジアルキルジチオカルバメートが挙げられ、この中でもジアルキルジチオカルバメートが最も好ましい。2つ以上の上記官能性を含む有機リガンドは、リガンドとして役立つこともでき、一つ以上のコアに対して結合することもできる。当業者であれば、本発明の化合物の構成がコアの電荷のバランスをとるのに適切な電荷を有するリガンドの選択を必要とすることを理解するであろう。

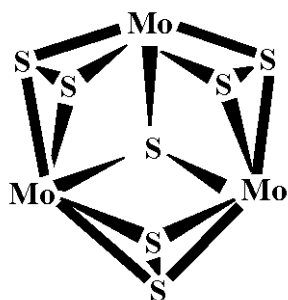
式 $Mo_3S_kL_nQ_z$ を有する化合物は陰イオン性リガンドに囲まれている陽イオン性のコアを有し、前記コアは以下のような構造物によって代表されて+4の正味電荷を有する。

【0012】

【化2】



及び



【0013】

結論として、これらのコアを安定化するために、リガンドの総電荷が全て-4でなければならない。4つの一価陰イオン性リガンドが好ましい。どの理論によっても拘束されることを望まないが、一つ以上のリガンドによって2つ以上の3原子核コアが結合又は相互接続されてもよく、前記リガンドは多座配位であり得ることが信じられている。前記構造物は、本発明の範囲に含まれる。このことは、単独のコアに対して複数の接続を有する多座配位リガンドの場合を含む。酸素及び/又はセレンがコアの中の硫黄に対して置換し得ることが信じられている。

油溶性又は油分散性の3原子核モリブデン化合物は、 $(NH_4)_2Mo_3S_{13} \cdot n(H_2O)$ のようなモリブデン供給源(式中、nが0から2の間を変動し、非化学量論的な値を含む)をテトラルキルチウラム(tetraalkylthiuram)ジスルフィドのような適切なリガンド供給源と共に、適切な液体/溶媒中で反応させることによって提供され得る。他の油溶性又は油分散性の3原子核モリブデン化合物は、 $(NH_4)_2Mo_3S_{13} \cdot n(H_2O)$ のようなモリブデン供給源と、テトラル

10

20

30

40

50

キルチウラムジスルフィド、ジアルキルジチオカルバメート又はジアルキルジチオホスフェートのような適切なリガンド供給源と、シアン化物イオン、亜硫酸イオン又は置換ホスフィン類のような硫黄抽出剤との適切な溶媒中における反応の間に形成され得る。あるいは、 $[M']_2[Mo_3S_7A_6]$ のような3原子核モリブデンハロゲン化硫黄塩（ $M'$  が対イオンであり、 $A$ がCl、Br又はIのようなハロゲンである）が、ジアルキルジチオカルバメート又はジアルキルジチオホスフェートのようなりガンド供給源と共に適切な液体/溶媒中で反応させられて、油溶性又は油分散性の3原子核モリブデン化合物を形成し得る。適切な液体/溶媒は、例えば水性又は有機性であり得る。

化合物の油溶性又は油分散性は、リガンドの有機基における炭素原子の数によって影響され得る。本発明の化合物では、リガンドの有機基には全て、少なくとも21の総炭素原子が存在すべきである。好ましくは、選択されるリガンド供給源が、潤滑組成物中に前記化合物を溶解又は分散させるのに十分な数の炭素原子をリガンドの有機基に有する。

#### 【0014】

モリブデン化合物は、好ましくは有機モリブデン化合物である。さらに、モリブデン化合物が、好ましくはモリブデンジチオカルバメート（MoDTC）、モリブデンジチオホスフェート、モリブデンジチオホスフィネート、モリブデンキサンテート、モリブデンチオキサンテート、モリブデンスルフィド及びこれらの混合物からなる群より選択される。最も好ましくは、モリブデン化合物がモリブデンジチオカルバメートとして存在する。モリブデン化合物は、3原子核モリブデン化合物であってもよい。

本発明においてベースストック(basestocks)として有用な天然油には、動物性油及び植物性油（例えばひまし油、ラード油）、流動パラフィン油、並びに、パラフィン類、ナフテン類及びパラフィン類-ナフテン類混合物の水素化精製(hydrorefined)、溶媒処理又は酸性処理した鉱物潤滑油が挙げられる。石炭又はシェールに由来する潤滑粘性のオイルも、有用なベースオイルである。

アルキレンオキシドのポリマー及び共重合体、並びに末端ヒドロキシル基がエステル化、エーテル化等によって改変されたそれらの誘導体は、本発明のベースストックとして有用な既知の種類合成潤滑油である。それらは、エチレンオキシド又はプロピレンオキシドの重合化によって調製されるポリオキシアルキレンポリマー；そのポリオキシアルキレンポリマーのアルキルエーテル類及びアリールエーテル類（例えば、平均分子量1000を有するメチル-ポリイソプロピレングリコールエーテル、分子量500-1000を有するポリ-エチレングリコールのジフェニルエーテル、分子量1000-1500を有するポリプロピレングリコールのジエチルエーテル）；並びに、それらのモノ-及びポリカルボン酸エステル類、例えば、テトラエチレングリコールの酢酸エステル類、混合 $C_3$ - $C_8$ 脂肪酸エステル類及び $C_{13}$ オキソ酸ジエステルによって、例示される。

#### 【0015】

本発明において有用な別の適切な種類の合成潤滑油は、ジカルボン酸（例えばフタル酸、コハク酸、アルキルコハク酸類、アルケニルコハク酸類、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、リノール酸二量体、マロン酸、アルキルマロン酸類及びアルケニルマロン酸類）と種々のアルコール類（例えば、ブチルアルコール、ヘキシルアルコール、ドデシルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコールモノエーテル、プロピレングリコール）とのエステル類を含む。それらのエステル類の具体的な例には、ジブチルアジペート、ジ(2-エチルヘキシル)セバケート、ジ-n-ヘキシルフマレート、ジオクチルセバケート、ジイソオクチルアゼラート、ジイソデシルアゼラート、ジオクチルフタレート、ジデシルフタレート、ジエイコシルセバケート、リノール酸二量体の2-エチルヘキシルジエステル、並びに1モルのセバシン酸と2モルのテトラエチレングリコール及び2モルの2-エチルヘキサン酸との反応によって形成される複合エステルが挙げられる。

合成油として有用なエステル類は、 $C_5$ - $C_{12}$ のモノカルボン酸とポリオール類から製造されるもの、並びにネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、ジペンタエリトリール及びトリペンタエリトリールのようなポリオール エス

10

20

30

40

50

テル類も含む。

ポリアルキルシロキサン オイル、ポリアリールシロキサン オイル、ポリアルコキシシロキサン オイル又はポリアリールオキシシロキサン オイルのようなシリコンをベースとするオイル類及びシリケートオイル類は、別の有用な種類の合成潤滑剤を含む；それらには、テトラエチルシリケート、テトライソプロピルシリケート、テトラ-(2-エチルヘキシル)シリケート、テトラ-(4-メチル-2-エチルヘキシル)シリケート、テトラ-(p-tert-ブチルフェニル)シリケート、ヘキサ-(4-メチル-2-ペントキシ)ジシロキサン、ポリ(メチル)シロキサン類及びポリ(メチルフェニル)シロキサン類が挙げられる。他の合成潤滑油は、リン含有酸の液体エステル類（例えば、トリクレシルフォスフェート、トリオクチルフォスフェート、デシルリン酸のジエチルエステル）及びテトラヒドロフラン重合体を含む。

10

【0016】

未精製油、精製油及び再精製油が本発明の潤滑剤に用いられ得る。未精製油は、さらなる精製処理なしに、天然又は合成供給源から直接得られるものである。例えば、レトルト(retorting)操作から直接得られるシェール油、蒸留から直接得られる石油、又はエステル化処理から直接得られるエステル油であって、さらなる処理なしに用いられるものが未精製油であり得る。精製油は、一つ以上の精製工程で更に処理されて一つ以上の特性を向上させられることを除いて、未精製油と同様である。蒸留、溶媒抽出、酸性又は塩基性抽出、濾過及びパーコーションのような前記の精製技術の多くは、当業者にとって既知である。再精製油は、精製油を得ることに用いられるのと同様な方法を既に使用された精製油に対して用いることによって得られる。前記再精製油は再生油又は再加工油としても知られており、消耗した添加剤及び油分解生成物を除去するための技術によって更なる処理がなされることが多い。

20

本発明の組成物は、乗用車エンジン用のクランクケース潤滑油の配合物に主として用いられ、好ましくは主要な量の潤滑粘性の鉱物油ベースストックを有する組成物である。以下に列挙する添加剤（幾つかの付加的な摩擦改質剤を含む）は、典型的にはそれらの通常付随する機能を提供するような量で用いられる。個々の成分にとって典型的な量も以下に示している。列挙する全ての値は、総潤滑油組成物中の有効成分の質量パーセントとして提示している。

【0017】

【表1】

30

添加剤	質量% (幅広い値)	質量% (好ましい値)
無灰分散剤	0.1-20	1-8
金属清浄剤	0.1-15	0.2-9
腐食防止剤	0-5	0-1.5
金属ジヒドロカルビルジチオフォスフェート	0.1-6	0.1-4
抗酸化剤	0-5	0.01-3
流動点降下剤	0.01-5	0.01-1.5
消泡剤	0-5	0.001-0.15
補助的な抗磨耗剤	0-5	0-2
追加の摩擦改質剤	0-5	0-1.5
粘度調整剤	0-6	0.01-4

40

【0018】

個々の添加剤は、都合のよい方法のいずれによってもベースストック中に組込まれ得る。従って成分の各々は、ベースストック中に所望の濃度レベルで分散又は溶解させることによって、ベースストックに直接に添加されてもよい。そのような混合は、室温又は高温において起こり得る。

50



好ましくは、粘度調整剤及び流動点降下剤を除く全ての添加剤が、濃縮物すなわち添加剤パッケージ(package)として、本明細書に記載の添加剤パッケージの形態に混合され、続いてベースストック中に混合されて完成品の潤滑油を製造する。このような濃縮物の使用が便利である。前記濃縮物は、典型的には適切な量の添加剤を含むように配合されて、その濃縮物が所定量の基礎潤滑剤と混合される場合に最終配合物において所望の濃度を提供し得る。

濃縮物は、米国特許第4,938,880号に記載される方法に従って簡便に製造される。前記特許は、少なくとも約200 の温度で予備混合される無灰分散剤と金属清浄剤とのプレミックスの製造法を記載している。その後、前記プレミックスは少なくとも85 まで冷却され、添加剤成分が添加される。

最終クランクケース潤滑油配合物は、2-20質量%、好ましくは4-15質量%の添加剤パッケージ濃縮物と残余分のベースストックとを使用し得る。

無灰分散剤は、磨耗又は燃焼の間にオイルの酸化から生じた油不溶物を懸濁状態に維持する。無灰分散剤は、特にガソリンエンジンにおいて、スラッジの沈着及びニス形成を防ぐために特に有利である。

#### 【0019】

無灰分散剤は、分散されるべき粒子と結び付き得る一つ以上の官能基を有する油性ポリマー炭化水素骨格を含む。典型的には前記ポリマー骨格が、アミン、アルコール、アミド又はエステル極性部分によって、しばしば架橋原子団を介して機能させられる。無灰分散剤は、例えば、モノ-及びジカルボン酸又はそれらの無水物によって置換された長鎖炭化水素の油性の塩、エステル類、アミノエステル類、アミド類、イミド類、オキサゾリン類；長鎖炭化水素のチオカルボキシレート誘導体；直接結び付いているポリアミンを有する長鎖脂肪族炭化水素；並びに、フェノールで置換された長鎖とホルムアルデヒド及びポリアルキレンポリアミンとの縮合によって形成されたMannich縮合生成物；から選択され得る。

このような分散剤の油性ポリマー炭化水素骨格は、典型的にはオレフィンポリマー又はポリエチレンから得られ、特に、主要なモル量(すなわち、50モル%より多く)のC<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>オレフィン(例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、ペンテン、オクテン-1、スチレン)、典型的にはC<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>オレフィンを含むポリマーから得られる。油性ポリマー炭化水素骨格は、ホモポリマー(例えばポリプロピレン又はポリイソブチレン)又は前記オレフィン類の二つ以上のコポリマー(例えばエチレンと、プロピレン若しくはブチレンのような -オレフィンとのコポリマー、又は二つの異なる -オレフィンのコポリマー)であり得る。他のコポリマーには、例えば1-10モル%といった少ないモル量のコポリマー単量体、C<sub>3</sub>-C<sub>22</sub>非共役ジオレフィンのような、 -ジエン(例えばイソブチレンとブタジエンとのコポリマー、又はエチレン、プロピレンと1,4-ヘキサジエン若しくは5-エチリデン-2-ノルボルネンとのコポリマー)が挙げられる。好ましくはポリイソブテニル(Mn 400-2500、好ましくは950-2200)スクシンイミド分散剤である。

#### 【0020】

粘度調整剤(VM)は、高温及び低温での作用能力(operability)を潤滑油に与えることに機能する。用いられるVMは、前記のような唯一の機能を有し得るか又は多機能であり得る。

分散剤としても機能する多機能粘度調整剤も既知である。適切な粘度調整剤は、ポリイソブチレン、エチレンとプロピレンと高級 -オレフィン類とのコポリマー、ポリメタクリレート類、ポリアルキルメタクリレート類、メタクリレートコポリマー、不飽和ジカルボン酸とビニル化合物とのコポリマー、スチレンとアクリル酸エステルとの共重合体、スチレン/イソプレン、スチレン/ブタジエン及びイソプレン/ブタジエンの部分的な水素化コポリマー、ブタジエンとイソプレンとイソプレン/ジビニルベンゼンとの部分的な水素化ホモポリマーである。

金属含有又は灰形成(ash-forming)清浄剤が存在してもよく、沈着物を減少させる又は除去する清浄剤として且つ酸中和剤又は錆止めとして機能し、それによって磨耗及び腐食

10

20

30

40

50

を減少させエンジン寿命を延長させる。清浄剤は一般的に長い疎水性の尾を有する極性の頭部を含み、前記極性の頭部が酸性有機化合物の金属塩を含む。前記塩は、実質的に化学量論的な量の金属を含んでもよく、通常は正塩又は中性塩として記述され、ASTM D-2896によって測定され得る場合に典型的には0-80の総塩基数(TBN)を有し得る。過剰量の金属化合物(例えばオキシド又はヒドロキシド)と二酸化炭素のような酸性ガスとを反応させることによって、多量の金属塩基を含めることが可能である。得られた過塩基性清浄剤は、中性清浄剤を金属塩基(例えばカーボネート)ミセルの外側の層として含む。そのような過塩基性清浄剤は、150以上のTBN、典型的には250-450又はそれ以上のTBNを有し得る。

#### 【0021】

他の摩擦改質剤には、油溶性のアミン類、アミド類、イミダゾリン類、アミンオキシド類、アミドアミン類、ニトリル類、アルカノールアミド類、アルコキシル化アミン類、アルコキシル化エーテルアミン類、アルコキシル化ポリオールエステル類、ポリカルボン酸のエステル類、モリブデン化合物等が挙げられる。

用いられ得る清浄剤には、油溶性で中性又は過塩基性のスルホネート類、フェネート類、硫化フェネート類、チオフォスフォネート類、サリチレート類及びナフテネート類、並びに他の油溶性の金属カルボキシレート類、特に例えばナトリウム、カリウム、リチウム及びマグネシウムといったアルカリ金属のもの、が挙げられる。好ましくは中性又は過塩基性のカルシウム及びマグネシウムのフェネート類及びスルホネート類、特にカルシウムのフェネート類及びスルホネート類である。

ジヒドロカルビルジチオフォスフェート金属塩は、抗磨耗剤及び抗酸化剤として頻繁に用いられる。その金属はアルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウム、鉛、スズ、モリブデン、マンガン、ニッケル又は銅であり得る。亜鉛塩(ZDDP)が、潤滑油組成物の総重量の0.1-10質量%、好ましくは0.2-2質量%の量で、最も一般的に潤滑油に用いられる。亜鉛塩は、既知の技術に従い、通常は一つ以上のアルコール又はフェノールと $P_2S_5$ との反応によって最初にジヒドロカルビルジチオリン酸(DDPA)を形成し、形成したDDPAを次に亜鉛化合物で中和することによって、調製され得る。例えばジチオリン酸は、第一級アルコールと第二級アルコールとの混合物を反応させることによって、製造され得る。あるいは、あるジチオリン酸におけるヒドロカルビル基の特性が全て第二級であり、他のジチオリン酸におけるヒドロカルビル基の特性が全て第一級である、複数のジチオリン酸が調製され得る。亜鉛塩を製造するために、塩基性又は中性の亜鉛化合物のいずれもが用いられ得るが、オキシド、ヒドロキシド及びカーボネートが最も一般的に用いられる。市販の添加剤は、中性反応において過剰量の塩基性亜鉛化合物を使用するために、過剰量の亜鉛をしばしば含む。

#### 【0022】

ZDDPは、比較的低費用で非常に優れた磨耗防御を提供し、また抗酸化剤としても機能する。しかしながら、潤滑剤中のリンが自動車の排気触媒の有効期間を短くさせ得る幾つかの証拠が存在する。従って、業界は潤滑剤が含み得るリンの量を制限している。提案されたカテゴリー(ILSAC GF-4)では完成品のオイルに0.08質量%以下のP及び0.5質量%以下のSが必要であることが予想され、将来のカテゴリーは潤滑剤のリン含有量を0.06質量%以下までさらに減少させることを必要とするであろうことが予想される。本発明の組成物は、完成品のオイルに好ましくは0.08質量%以下のP及び0.5質量%以下のSを含む(テスト法ASTM D5185)。

酸化防止剤又は抗酸化剤は、ベースストックが使用中に劣化する傾向を減少させる。その劣化は、金属表面上のスラッジ及びニス様沈着物のような酸化生成物並びに粘性の増加によって証明され得る。前記のような酸化防止剤には、ヒンダードフェノール類、好ましくは $C_5-C_{12}$ アルキル側鎖を有するアルキルフェノールチオエステル類のアルカリ土類金属塩、カルシウムニルフェノールスルフィド、無灰油溶性のフェネート類及び硫化フェネート類、リン硫化又は硫化炭化水素、リン酸エステル類、金属チオカルバメート類、米国特許第4,867,890号に記載されるような油溶性銅化合物、並びにモリブデン含有化合物が

10

20

30

40

50

挙げられる。

非イオン性ポリオキシアルキレンポリオール類、それらのエステル類、ポリオキシアルキレンフェノール類及び陰イオン性アルキルスルホン酸からなる群より選択される錆止め剤が用いられ得る。

【0023】

銅及び鉛を有する腐食防止剤が用いられてもよいが、典型的には本発明の配合物に必要とされない。そのような化合物は、典型的には5から50の炭素原子を含むチアジアゾールポリスルフィド類、それらの誘導体及びそれらのポリマーである。米国特許第2,719,125号、第2,719,126号及び第3,087,932号に記載されるもののような1,3,4-チアジアゾール類の誘導体が典型的である。他の同様な材料は、米国特許第3,821,236号、第3,904,537号、第4,097,387号、第4,107,059号、第4,136,043号、第4,188,299号及び第4,193,882号に記載されている。他の添加剤は、英国特許明細書第1,560,830号に記載されているもののようなチアジアゾール類のチオ-及びポリチオスルフェンアミド類である。ベンゾトリアゾール誘導体も、この種類の添加剤に含まれる。これらのような化合物が潤滑剤組成物に含まれる場合は、有効成分の0.2質量%を超えない量で存在するのが好ましい。

10

少量の乳化破壊成分が用いられてもよい。好ましい乳化破壊成分は、欧州特許第330,522号に記載されている。前記乳化破壊成分は、ビス-エポキシドと多価アルコールとの反応によって得られた付加生成物と、アルキレンオキシドとの反応によって得られる。乳化破壊剤は、有効成分の0.1質量%を超えないレベルで用いられるべきである。有効成分の0.001-0.05質量%の処理比率が好都合である。

20

流動点降下剤、別名潤滑油向上剤は、流体が流動し得る又は注がれ得る最低温度を低下させる。そのような添加剤は周知である。流体の低温流動性を向上させる典型的な添加剤は、C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>ジアルキルフマレート/ビニルアセテートコポリマー、ポリアルキルメタクリレート類等である。

例えばシリコンオイル又はポリジメチルシロキサンといったポリシロキサン類の消泡剤を含む多くの化合物によって、泡の制御が提供され得る。

本発明は次の実施例によってさらに説明されるが、次の実施例を本発明の範囲の制限とみなすべきでない。全てのパーセント数は、担体又は希釈オイルに関係なく、添加剤の有効成分含量の質量パーセントである。

【実施例】

30

【0024】

(実施例1)

次の5W-20クランクケースオイルを準備し、作動16時間後(フェーズI)及び作動96時間後(フェーズII又は保持された燃料節約)におけるベースライン校正オイルに対する燃料節約の向上を測定するASTMシークエンスVIBテストでテストした。オイルAは燃料節約添加剤を含まず、オイルBは燃料節約添加剤としてエトキシ化アミンとポリオールエステルとの混合物を0.30%含み、オイルCは燃料節約添加剤として同じポリオールエステルを0.60%含み、オイルDは50質量%のジエステル、25質量%のトリエステル、25質量%のモノエステルを含み牛脂酸及びトリエタノールアミンから調製した本発明のエステル混合物を0.60%含む。

40

【0025】

50

オイルA

	<u>質量%</u>	
分散剤	2.500	
消泡剤	0.001	
カルシウムスルホネート(TBN 300)	0.880	
カルシウムスルホネート(TBN 26)	0.470	
フェノール類 抗酸化剤	0.900	
抗磨耗添加剤	0.781	
粘度調整剤	0.790	10
鉱物油ベースストック	残り	

## 【0026】

オイルA、B、C及びDの各々は、0.06%のリン含有量及び15%未満のNOACK揮発度を有する。

## 【0027】

シーケンスVIB - 燃料節約向上

	<u>オイルA</u>	<u>オイルB</u>	<u>オイルC</u>	<u>オイルD</u>	
フェーズI	1.06%	1.89%	1.58%	1.83%	20
フェーズII	1.13%	1.13%	1.38%	1.64%	

## 【0028】

## (実施例2)

オイルE、F及びGを準備した。各オイルは、抗磨耗添加剤の3原子核モリブデンジチオカルバメートとして存在する50 ppmモリブデンを有する。オイルEはその他の点ではオイルBと同じにし、オイルFはその他の点では0.3質量%のポリオール エステル燃料節約添加剤が存在することを除いてオイルCと同じにし、オイルGはその他の点では0.3質量%のエステル混合物が存在することを除いてオイルDと同じにした。各オイルについて、摩擦係数のデータを収集した。そのデータは、本発明の燃料節約添加剤を有機モリブデン添加剤と組合せて用いる場合に、燃料節約に対し望ましい協力的な効果が得られることを示している。

高周波往復リグ(rig) (HFRR) を用いて、オイルE、F及びGの摩擦係数特性を評価した。その機器はAUTOHERと呼ばれ、PCS Instrumentsによって製造されている。テストのプロトコルは、以下の表に示す。

## 【0029】

HFRR プロトコル

接点	10 mmディスク上の6 mmボール	40
負荷, N	3.9	
ストローク長, Mm	1	
周波数, Hz	20	
温度, °C	100	
ステージあたりの時間, 分	60	

## 【0030】

100°CにおけるHFRR 摩擦係数

時間(分)	オイルE	オイルF	オイルG
5	0.12	0.14	0.15
10	0.12	0.14	0.15
15	0.13	0.14	0.15
20	0.13	0.14	0.10
25	0.13	0.14	0.10
30	0.13	0.14	0.10
35	0.13	0.14	0.09
40	0.13	0.14	0.09
45	0.13	0.14	0.09
50	0.14	0.13	0.11
55	0.13	0.13	0.09
60	0.14	0.13	0.10

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
 C 1 0 N 20/00 (2006.01) C 1 0 N 20:00 A  
 C 1 0 N 30/06 (2006.01) C 1 0 N 30:06  
 C 1 0 N 40/25 (2006.01) C 1 0 N 40:25

(72)発明者 ロルフ ジェイ ハートリー  
 アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07866 ロッカウェイ ディアー ラン 3  
 (72)発明者 マイケル ディー ホイ  
 アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07040 メイプルウッド パーカー アヴェニュー  
 64  
 (72)発明者 スティーヴ ハリス  
 イギリス オーエックス3 8イーエフ オックスフォードシャー オックスフォード ヘッディ  
 ントン ミアードウッド アベニュー 30

## 合議体

審判長 松浦 新司  
 審判官 小石 真弓  
 審判官 橋本 栄和

(56)参考文献 特開平6 - 25684 (JP, A)  
 米国特許第2520356 (US, A)  
 米国特許第2018758 (US, A)  
 特開昭55 - 66996 (JP, A)  
 特表2003 - 500521 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
 C10M133/00-135/36