

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-500393

(P2015-500393A)

(43) 公表日 平成27年1月5日(2015.1.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C 1 O M 159/20</b> (2006.01)	C 1 O M 159/20	4 H 1 0 4
<b>C 1 O M 133/56</b> (2006.01)	C 1 O M 133/56	
<b>C 1 O M 101/02</b> (2006.01)	C 1 O M 101/02	
C 1 O N 20/00 (2006.01)	C 1 O N 20:00 Z	
C 1 O N 30/00 (2006.01)	C 1 O N 30:00 Z	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2014-547283 (P2014-547283)	(71) 出願人	598037547 シェブロン・オロナイト・カンパニー・エルエルシー
(86) (22) 出願日	平成24年12月5日 (2012.12.5)		
(85) 翻訳文提出日	平成26年5月19日 (2014.5.19)		
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/067852		アメリカ合衆国、カリフォルニア州 94
(87) 国際公開番号	W02013/090083		583、サン・ラモン、ボリンジャー・キャニオン・ロード 6001
(87) 国際公開日	平成25年6月20日 (2013.6.20)		
(31) 優先権主張番号	13/329,062	(74) 代理人	110000855 特許業務法人浅村特許事務所
(32) 優先日	平成23年12月16日 (2011.12.16)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	リ、ユエ - ロン アメリカ合衆国、カリフォルニア、サンラモン、ボリンジャー キャニオン ロード 6001
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 ディーゼルエンジンオイル

## (57) 【要約】

約200超から約400の活性体のTBNを有する第1カルボキシレート洗浄剤、約60超から約200の活性体のTBNを有する第2のカルボキシレート洗浄剤、及び少なくとも一種のポリアルケニルスクシンイミドを含む潤滑油添加剤組成物。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

- a . 約 2 0 0 超から約 4 0 0 の活性体の T B N を有する第 1 カルボキシレート洗淨剤 ;
- b . 約 6 0 超から約 2 0 0 の活性体の T B N を有する第 2 カルボキシレート洗淨剤 ; 及び
- c . 少なくとも一種のポリアルケニルスクシンイミドを含む潤滑油添加剤組成物。

## 【請求項 2】

ポリアルケニルスクシンイミドはポリイソブテニルスクシンイミドである、請求項 1 に記載の潤滑油添加剤組成物。

10

## 【請求項 3】

- a . 主要量の潤滑粘度のオイル ;
- b . 約 2 0 0 超から約 4 0 0 の活性体の T B N を有する第 1 カルボキシレート洗淨剤 ;
- c . 約 6 0 超から約 2 0 0 の活性体の T B N を有する第 2 カルボキシレート洗淨剤 ; 及び
- d . 少なくとも一種のポリアルケニルスクシンイミドを含む潤滑油組成物。

## 【請求項 4】

前記潤滑油組成物は鉄道エンジンオイルとして使用される、請求項 3 に記載の潤滑油組成物。

20

## 【請求項 5】

ディーゼル機関車エンジンを潤滑油組成物で潤滑化させる工程を含む、ディーゼル機関車エンジンを作動する方法であって、前記潤滑油組成物は、

- a . 主要量の潤滑粘度のオイル ;
- b . 約 2 0 0 超から約 4 0 0 の活性体の T B N を有する第 1 カルボキシレート洗淨剤 ;
- c . 約 6 0 超から約 2 0 0 の活性体の T B N を有する第 2 カルボキシレート洗淨剤 ; 及び
- d . 少なくとも一種のポリアルケニルスクシンイミドを含む、前記方法。

30

## 【請求項 6】

内陸船舶用エンジンを潤滑油組成物で潤滑化させる工程を含む、内陸船舶用エンジンを作動する方法であって、前記潤滑油組成物は、

- a . 主要量の潤滑粘度のオイル ;
- b . 約 2 0 0 超から約 4 0 0 の活性体の T B N を有する第 1 カルボキシレート洗淨剤 ;
- c . 約 6 0 超から約 2 0 0 の活性体の T B N を有する第 2 カルボキシレート洗淨剤 ; 及び
- d . 少なくとも一種のポリアルケニルスクシンイミドを含む、前記方法。

40

## 【請求項 7】

エンジンを潤滑油組成物で潤滑化させることを含む T B N 保持を改善する方法であって、前記潤滑油組成物は、

- a . 主要量の潤滑粘度のオイル ;
- b . 約 2 0 0 超から 4 0 0 の活性体の T B N を有する第 1 カルボキシレート洗淨剤 ;
- c . 約 6 0 超から約 2 0 0 の活性体の T B N を有する第 2 カルボキシレート洗淨剤 ; 及び
- d . 少なくとも一種のポリアルケニルスクシンイミドを有する、前記方法。

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は潤滑油組成物に関する。より詳しくは、本発明は、鉄道ディーゼルエンジン又は内陸船舶エンジンに使用するための潤滑油組成物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

機関車エンジンの鉛ベアリングの腐食は、相手先商標製品製造者（OEM）の関心事であった。全塩基価（TBN）の保持は、技術的な課題でもあった。いくつかの機関車エンジンでは銀ベアリングが使用されたため、鉄道エンジンオイル（REO）は歴史的に非垂鉛含有配合物である。ジアルキルジチオリン酸亜鉛による利点を受けることなく、適切な洗浄剤混合物は、TBN保持及び鉛腐食の重要な因子であった。

10

## 【0003】

2008年3月において、環境保護庁（EPA）は、すべてのタイプ - - 長距離輸送、スイッチ及び旅客鉄道 - - のディーゼル機関車からの排気を激減させる3部からなるプログラムを確定させた。その規則は、完全に実施された場合は、これらのエンジンからの粒子状物質（PM）の放出の90パーセント、及びNOx排出の80パーセントを減少しようとするものである。この最終的な規則は、存在する機関車を再製造する際に、新規な排出規格をそれらの機関車に設定する。また、この規則は、新設機関車のための段階3の排出規格、きれいなスイッチ機関車に対する規定、並びに新規及び再製造機関車のアイドリ

20

## 【0004】

新しいEPA排出要件及び超低硫黄ディーゼル（ULSD）燃料の導入のため、低SAPS鉄道エンジンオイルへ移行する予定である。トラックエンジンのための大型車両用ディーゼルオイルのように、TBNの減少及び硫黄濃度の減少になる予定である。伝統的に、REOsは、13 - 17TBNオイルであった。これらの変化によりTBNは8 - 11TBNに低下するであろう。TBN保持及び鉛腐食についての長年にわたる関心と併せて、TBN及び硫黄の調和を取りながらの減少は、異なる配合物を必要とするであろう。TBNレベルが低下して、成分が変えられなかったときは、TBN保持及び鉛腐食レベルが劣っていたことが判明していた。REOsにおいて、オイルのTBN及び硫黄が減少するときに、鉛腐食及びTBN保持を維持するか又は改善することについての課題が存在している。

30

## 【0005】

従来の成分に加えてサリチレート洗浄剤を含有する配合物が減少した鉛腐レベル及びより良好なTBN保持を示したということは発見されていた。

## 【0006】

先行技術

リサーチディスクロージャー誌No. RD0493012は、低硫酸塩灰分で、リン及び硫黄性の大型車両用ディーゼル配合物における、改良した鉛腐食のためのサリチレート洗浄剤及び補充酸化防止剤の使用を教示している。

40

## 【0007】

トモミ（Tomomi）らの日本特許3925978号公報は、潤滑基油、(a)過塩基性アルカリ土金属サリチレート、(b)過塩基性アルカリ土金属フェネート、及び(c)ビス型アルケニルスクシンイミド、ビス型アルキルスクシンイミド又はそれらのホウ素付加物、を含む組成物を教示している。

## 【0008】

ロッケ（Locke）の欧州特許1256619号は、(A)主要量の潤滑粘度のオイル、そしてここに加えられている、(B)少量の有機酸の金属塩を含む一種以上の金属洗

50

浄剤を含む洗浄剤組成物であって、前記金属洗浄剤は、洗浄剤組成物の有機酸の金属塩のモルあたり、芳香族カルボン酸の金属塩を50モル%より多く含む洗浄剤組成物、及び(C)少量の一種以上の共添加剤を含む潤滑油組成物であって、前記オイル組成物の質量あたり、(B)又は(C)又は(B)と(C)の両方に由来のリン及び硫黄の総量は、0.1質量%未満のリン、0.5質量%未満の硫黄である、潤滑油組成物を教示している。

【0009】

ショー (Shaw) の米国特許出願公開公報 2006/0052254号は、硫黄を0.3重量%以下、リンを0.08wt%以下、硫酸塩灰分を0.80重量%以下有するサリチレートを含むオイル組成物であって、潤滑粘度のオイル(a)及び20-25重量%のサリチレートソープを有する過塩基アルカリ又はアルカリ土類金属アルキルサリチレート潤滑油洗浄剤(b)を含むオイル組成物を教示している。

10

【0010】

レイフ (Reiff) の米国特許 No. 2197832号は、アルキル置換ヒドロキシ芳香族カルボン酸のオイル溶解性又はオイル混合性金属塩として称される金属有機化合物のクラスの群から選択される少量の多官能性化合物を組み込む鉱油組成物を教示している。

【0011】

ヤギシタ (Yagishita) の米国特許 No. 7563751号は、0.1重量%に調整した硫黄含有量を有する基油と、二つの異なるアルカリ又はアルカリ土類金属サリチレート混合物の少なくとも一つを含む潤滑油組成物を教示している。

20

【0012】

ヤスシ (Yasushi) の特開 2007-217607号公報は、基油としての鉱油及び/又は合成油、1-8質量%のサリチレート系クリーニング剤、及び添加剤としての0.005-0.03の質量%のジフェニルアミン誘導物を含むディーゼルエンジンオイルを教示している。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明の一つの態様は、

- a. 約200超から約400の活性体のTBNを有する第1カルボキシレート洗浄剤；
- b. 約60超から約200の活性体のTBNを有する第2カルボキシレート洗浄剤；及

30

び

- c. 少なくとも一種のポリアルケニルスクシンイミド

を含む潤滑油添加剤組成物に関する。

【0014】

本発明の一つの態様は、

- a. 主要量の潤滑粘度のオイル；
- b. 約200超から約400の活性体のTBNを有する第1カルボキシレート洗浄剤；
- c. 約60超から約200の活性体のTBNを有する第2カルボキシレート洗浄剤；及

び

40

- d. 少なくとも一種のポリアルケニルスクシンイミド

を含む潤滑油組成物に関する。

【0015】

本発明の一つの態様は、ディーゼル機関車エンジンを潤滑油組成物で潤滑化させる工程を含む、ディーゼル機関車エンジンを作動する方法であって、前記潤滑油組成物は、

- a. 主要量の潤滑粘度のオイル；
- b. 約200超から約400の活性体のTBNを有する第1カルボキシレート洗浄剤；
- c. 約60超から約200の活性体のTBNを有する第2カルボキシレート洗浄剤；及

び

- d. 少なくとも一種のポリアルケニルスクシンイミド

50

を含む、  
前記方法に関する。

【0016】

本発明の一つの態様は、内陸船舶用エンジンを潤滑油組成物で潤滑化させる工程を含む、内陸船舶用エンジンを作動する方法であって、前記潤滑油組成物は、

- a . 主要量の潤滑粘度のオイル；
- b . 約200超から約400の活性体のTBNを有する第1カルボキシレート洗淨剤；
- c . 約60超から約200の活性体のTBNを有する第2カルボキシレート洗淨剤；及び
- d . 少なくとも一種のポリアルケニルスクシンイミド

10

を含む、  
前記方法に関する。

【0017】

本発明の一つの態様は、エンジンを潤滑油組成物で潤滑化させることを含むTBN保持を改善する方法であって、前記潤滑油組成物は、

- 1 . 主要量の潤滑粘度のオイル；
- 2 . 約200超から400の活性体のTBNを有する第1カルボキシレート洗淨剤；
- 3 . 約60超から約200の活性体のTBNを有する第2カルボキシレート洗淨剤；及び
- 4 . 少なくとも一種のポリアルケニルスクシンイミド

20

を有する、  
前記方法に関する。

【発明を実施するための形態】

【0018】

発明の詳細な説明  
定義

用語「アルカリ土類金属」は、カルシウム、バリウム、マグネシウム、ストロンチウム、それらの混合物を言う。

【0019】

用語「アルキル」は、直鎖及び分岐鎖アルキル基の両方を言う。

30

【0020】

用語「金属」は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、又はそれらの混合物を言う。

【0021】

用語「金属対基質比（基質に対する金属比）」は、基質の価数に対する金属の総価数の比を言う。過塩基スルホネート洗淨剤は、一般的に12.5：1から40：1、一つの側面として13.5：1から40：1、別の側面として14.5：1から40：1、さらに別の側面として15.5：1から40：1、そして、さらに別の側面として16.5：1から40：1の金属比を有する。

【0022】

全塩基価（TBN又はBN）の数値は、より多くのアルカリ生成物、それゆえ、より大きいアルカリ蓄積量を反映する。サンプルのTBNは、ASTMテストNo. D2896又はその他の同様な手順によって決定できる。一般的用語で、TBNは、価数中和をもたらす水酸化カリウムのミリグラムに等しい数として表される潤滑組成物の1グラムの中和能力である。したがって、TBNが10であることは、組成物1グラムが、水酸化カリウムの10mgと同じ中和能力を有する。活性体（actives）のTBNが測定されるべきである。

40

【0023】

用語「低過塩基性」又は「LOB」は、約0から約60の活性体の低TBNを有する過塩基性洗淨剤を言う。

50

## 【 0 0 2 4 】

用語「中過塩基性」又は「MOB」は、約60超から約200の活性体の中TBNを有する過塩基性洗浄剤を言う。

## 【 0 0 2 5 】

用語「高過塩基性」又は「HOB」は、約200超から約400の活性体の高TBNを有する過塩基性洗浄剤を言う。

## 【 0 0 2 6 】

## 潤滑油添加剤組成物

本発明の潤滑油添加剤組成物は、約60から約200のTBNを有する第1カルボキシレート洗浄剤；約200から約400のTBNを有する第2カルボキシレート洗浄剤、及びポリアルケニルスクシニミドを含む。他の添加剤を当該潤滑油添加剤組成物に採用することができる。

10

## 【 0 0 2 7 】

## カルボキシレート洗浄剤

1つの態様において、第1カルボキシレート洗浄剤及び第2カルボキシレート洗浄剤は、潤滑油添加剤組成物に使用される。

## 【 0 0 2 8 】

典型的に、カルボキシレート洗浄剤は、限定されないが、米国特許出願公開公報2007/0105730号及び米国特許出願公開公報2007/0027043号に記載のプロセスを含む、当該分野で良く知られた方法に従って調製される。

20

## 【 0 0 2 9 】

1つの態様において、第1カルボキシレート洗浄剤は、単一環状カルボキシレートである。

## 【 0 0 3 0 】

## 単一環状カルボキシレート

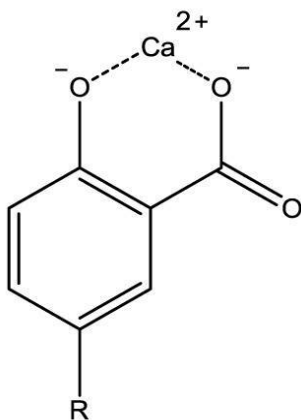
潤滑油添加剤組成物で使用することができるカルボキシレート洗浄剤の1つは、約60超から約200の活性体の全塩基価(TBN)を有する単一環状カルボキシレートである。

## 【 0 0 3 1 】

単一カルボキシレートは、下記の構造を有する：

30

## 【化1】



40

## 【 0 0 3 2 】

式中、Rは直鎖ヒドロカルビル基、分岐ヒドロカルビル基、又はその混合である。好ましくは、Rは直鎖ヒドロカルビル基である。より好ましくは、Rは12から40の炭素原子を有するアルキル基である。

## 【 0 0 3 3 】

単一環状カルボキシレートは、下記の方法に従って調製する。

## 【 0 0 3 4 】

50

第一の工程では、促進剤の存在下で、ヒドロカルビルフェノールを中和する。1つの態様において、上記ヒドロカルビルフェノールは、少なくとも一種のC<sub>1</sub>からC<sub>4</sub>のカルボン酸の存在下で、アルカリ土類金属塩基を使用して、中和される。好ましくは、この反応は、アルカリ塩を存在させないで、そして、ジアルコール又はモノアルコールを存在させないで行われる。

【0035】

ヒドロカルビルフェノールは、100%以下の直鎖ヒドロカルビル基、100%以下の分岐ヒドロカルビル基、又は直鎖及び分岐ヒドロカルビル基を含有することができる。好ましくは、もし存在する場合は、当該直鎖ヒドロカルビル基はアルキルであり、直鎖アルキル基は12から40の炭素原子、より好ましくは、18から30の炭素原子を含有する。もし存在する場合は、当該分岐ヒドロカルビル基は好ましくはアルキルであり、少なくとも9の炭素原子、好ましくは9から24の炭素原子、より好ましくは、10から15の炭素原子を含有する。1つの態様において、ヒドロカルビルフェノールは、85%以下の直鎖ヒドロカルビルフェノール（好ましくは少なくとも35%の直鎖ヒドロカルビルフェノール）を、混合物中に少なくとも15%の分岐ヒドロカルビルフェノールと一緒に含有する。

10

【0036】

長鎖の直鎖アルキルフェノール（18から30の炭素原子）を少なくとも35%含有するアルキルフェノールの使用は、特に魅力的である。これは、長鎖の直鎖アルキル鎖が潤滑油の添加剤の相溶性及び溶解性を促進するからである。しかしながら、アルキルフェノール中の比較的重い直鎖アルキル基の存在は、分岐アルキルフェノールよりも後者をより不活性にさせることができる。したがって、アルカリ土類金属塩基によって中和をもたらすために、より厳しい反応を使用する必要がある。

20

【0037】

分岐アルキルフェノールを、フェノールと分岐オレフィンとの反応によって得ることができ、通常、分岐オレフィンはプロピレンから生じる。それらは、モノ置換異性体の混合物からなり、その大部分はパラ位置換体、極めてわずかにオルト位置換体があり、メタ位置換体は、ほとんど存在しない。これはそれらをアルカリ土類金属塩基に対して比較より反応性にする。その理由は、フェノール官能性は立体障害が実際にはないからである。

【0038】

一方では、直鎖アルキルフェノールを、フェノールと直鎖オレフィンとの反応によって得ることができ、通常、直鎖オレフィンは、エチレンから生じる。それらは、モノ置換異性体の混合物であり、オルト位、パラ位、メタ位における直鎖アルキル置換の比率は、より均一に分布されている。これはそれらをアルカリ土類金属塩基に対して反応性を弱くする。その理由は、より近く、一般的には、より重いアルキル置換基の存在による大きな立体障害のため、フェノール官能基が、より近づきにくいからである。もちろん、直鎖アルキルフェノールは、パラ置換基の量を増加させて、結果的に、アルカリ土類金属塩基に対して比較反応性を増加させるいくらかの分岐鎖を有するアルキル置換基を含有することができる。

30

【0039】

この工程を実行するために使用することができるアルカリ土類金属塩は、カルシウム、マグネシウム、バリウム又はストロンチウムの酸化物又は水酸化物、そして、特に酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化マグネシウム及びそれらの混合物である。1つの態様において、消石灰（水酸化カルシウム）が好ましい。

40

【0040】

この工程で使用する促進剤は、中和を高めるいかなる材料であってもよい。例えば、促進剤は、多価アルコール、ジアルコール、モノアルコール、エチレングリコール又はいかなるカルボン酸でもよい。好ましくは、カルボン酸が使用される。より好ましくは、C<sub>1</sub>からC<sub>4</sub>のカルボン酸がこの工程で使用され、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸及び酪酸が挙げられ、単独で又は混合して使用することができる。好ましくは、酸の混合物が使

50

用され、最も好ましくは、ギ酸 / 酢酸混合物である。ギ酸 / 酢酸のモル比は、0.2 : 1 から 100 : 1 にすべきであり、好ましくは 0.5 : 1 から 4 : 1 の間、そして最も好ましくは 1 : 1 である。カルボン酸は、鉱物試薬から有機試薬にアルカリ土類金属塩基の移動を助ける移動剤として作用する。

【0041】

中和操作は、少なくとも 200、好ましくは少なくとも 215、そしてより好ましくは、少なくとも 240 の温度で行われる。圧力は、蒸留して反応の水を除去するために、大気圧以下に徐々に減少される。したがって、共沸混合物を水と形成することができる溶媒なしで、中和を実行しなければならない。好ましくは、圧力は 7,000 Pa (70 mbar) 以下に減少される。

10

【0042】

使用する試薬の量は、以下のモル比に対応すべきである：(1) 0.2 : 1 から 0.7 : 1、好ましくは 0.3 : 1 から 0.5 : 1 のアルカリ土類金属塩基 / ヒドロカルビルフェノール、及び (2) 0.01 : 1 から 0.5 : 1、好ましくは 0.03 : 1 から 0.15 : 1 のカルボン酸 / ヒドロカルビルフェノールである。

【0043】

好ましくは、中和工程の最後で、得られたヒドロカルビルフェネートを少なくとも 215 の温度、及び 5,000 から  $10^5$  Pa (0.05 と 1.0 bar) の間の絶対圧力で 15 時間を超えない期間保持する。より好ましくは、中和工程の最後で、得られたヒドロカルビルフェネートを 10,000 から 20,000 Pa (0.1 と 0.2 bar) の間の絶対圧力で 2 時間から 6 時間の間、保持する。

20

【0044】

操作が十分高い温度で行われること、及び、反応器の圧力が大気圧下に徐々に減少されることを提供することにより、中和反応は、反応中に形成される水と共沸混合物を形成する溶媒を加える必要なしで行われる。

【0045】

B. カルボキシル化工程

カルボキシル化工程は、処理している中和工程から発生する反応媒体に二酸化炭素を単にバブリングすることにより実施し、少なくとも 20 モル% の出発ヒドロカルビルフェノールがヒドロカルビルサリチレート (電位差定量によりサリチル酸として測定される) に

30

【0046】

好ましくは、少なくとも 22 モル% の出発ヒドロカルビルフェノールが、180 と 240 の間の温度で、大気圧超から  $15 \times 10^5$  Pa (15 bar) の範囲内の圧力下で、1 から 8 時間の期間、二酸化炭素を使用することによって、ヒドロカルビルサリチレートに転換される。

【0047】

ひとつの変形態様によると、少なくとも 25 モル% の出発ヒドロカルビルフェノールが、200 と等しいかそれより大きい温度で、 $4 \times 10^5$  Pa (4 bar) の圧力下で、二酸化炭素を使用することによって、ヒドロカルビルサリチレートに転換される。

40

【0048】

C. 濾過工程

カルボキシル化工程の生成物は、有利には濾過することができる。濾過工程の目的は沈殿物及び特に結晶性炭酸カルシウムを取り除くことである。そして、それらは前工程の間で形成された可能性があり、潤滑油回路に取り付けられるフィルタを塞ぐ可能性があるものである。

【0049】

D. 分離工程

出発ヒドロカルビルフェノールの少なくとも 10% は、カルボキシル化工程の生成物が

50



ら分離される。好ましくは、分離は蒸留を使用して達成される。より好ましくは、蒸留は、約150 から約250 の温度、約0.1から約4 mbarの圧力で、より好ましくは、約190 から約230 の温度、約0.5から約3 mbarの圧力で、最も好ましくは、約195 から約225 の温度、約1~約2 mbarの圧力で、薄膜蒸留器(wiped film evaporator)において、行われる。出発ヒドロカルビルフェノールの少なくとも10%は、分離される。より好ましくは、出発ヒドロカルビルフェノールの少なくとも30%は分離される。最も好ましくは、出発ヒドロカルビルフェノールの55%以上は、分離される。そして、分離したヒドロカルビルフェノールは、新規方法又は他のいかなる方法において出発物質として使用できるように、再利用できる。

#### 【0050】

非硫化カルボキシレート含有添加剤

本プロセスで形成された非硫化カルボキシレート含有添加剤は、他のルートで製造されたものよりも、より多くのアルカリ土類金属単一芳香族環ヒドロカルビルサリチレート及びより少ないヒドロカルビルフェノールを有するその唯一の組成物によって、特徴づけることができる。ヒドロカルビル基がアルキル基の場合、非硫化カルボキシレート含有添加剤は以下の組成；(a) 40%未満のアルキルフェノール、(b) 10%から50%のアルカリ土類金属アルキルフェネート、及び(b) 15%から60%のアルカリ土類金属単一芳香環アルキルサリチレート、を有する。

#### 【0051】

他の方法によって製造されたアルカリ土類金属アルキルサリチレートとは異なり、この非硫化カルボキシレート含有添加剤組成物は、少量のアルカリ土類金属二重芳香族環アルキルサリチレート(an alkaline earth metal double-aromatic-ring alkylsalicylates)を有することによって、特徴づけることができる。単一芳香族環アルキルサリチレート対二重芳香族環アルキルサリチレートのモル比(二重芳香族環アルキルサリチレートに対する単一芳香族環アルキルサリチレートのモル比)は、少なくとも8:1である。

#### 【0052】

赤外線分光法により製造物の特性評価

芳香環-平面外のC-H変角振動は、本発明の非硫化カルボキシレート含有添加剤を特徴づけるために使用された。芳香族環の赤外線スペクトルは、675~870 cm<sup>-1</sup>の範囲で、強い平面外のC-H変角透過バンドを示す。なお、正確な周波数は、置換基の数及び位置に依存する。オルト二置換化合物については、透過バンドが735~770 cm<sup>-1</sup>で発生する。パラ二置換化合物については、透過バンドが810~840 cm<sup>-1</sup>で発生する。

#### 【0053】

本発明に対応する参照化学構造体の赤外スペクトルは、平面外のC-H変角透過バンドはオルトアルキルフェノールについては750±3 cm<sup>-1</sup>、サリチル酸については、760±2 cm<sup>-1</sup>、パラアルキルフェノールについては、832±3 cm<sup>-1</sup>で発生することを示す。

#### 【0054】

当該分野で周知のアルカリ土類アルキルフェネートは、750±3 cm<sup>-1</sup>、832±3 cm<sup>-1</sup>で、赤外線の平面外C-H変角透過バンドを有する。当該分野で知られたアルカリ土類アルキルサリチレートは、763±3 cm<sup>-1</sup>、832±3 cm<sup>-1</sup>で、赤外の平面外C-H変角透過バンドを有する。

#### 【0055】

アルキルサリチレートが存在するという他の証拠がある場合であっても、本発明の非硫化カルボキシレート含有添加剤は、実質的に763±3 cm<sup>-1</sup>で平面外C-H変角振動を示さない。この特定の特徴は、完全に説明されなかった。しかしながら、単一芳香環アルキルサリチレートの特別な構造が、何らかの方法でこの平面外のC-H変角振動を防止していると、仮説を立てることができる。この構造において、カルボン酸官能性は、環状

10

20

30

40

50

構造に従事しているの、したがって、芳香族環付近で増加した立体障害を生成することができ、隣接水素原子の自由運動を制限する。前記仮説は、酸性生成物（カルボン酸官能性が環状構造にもはや従事していなくて、それゆえ回転できる）の赤外スペクトルが、 $763 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ の平面外 C - H 透過バンドを有する、という事実によって支持されている。

【0056】

本発明の非硫化カルボキシレート含有添加剤は、0.1 : 1未満の、約 $763 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ の平面外 C - H 変角対 $832 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ の平面外 C - H 変角の赤外透過バンド比（ $832 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ の平面外 C - H 変角に対する約 $763 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ の平面外 C - H 変角の赤外透過バンドの比）を有することによって特徴づけられる。

10

【0057】

この方法、すなわち、非硫化によって形成された非硫化カルボキシレート含有添加剤は、硫化生成物に対して、改良した高温沈殿物制御能力をもたらすであろう。アルカリ金属を使用しないことにより、この添加剤は、アルカリ金属の存在が有害な影響を有すると判明している海洋エンジンオイルのような用途において洗浄剤分散体として採用することができる。

【0058】

付加的カルボキシレート添加剤

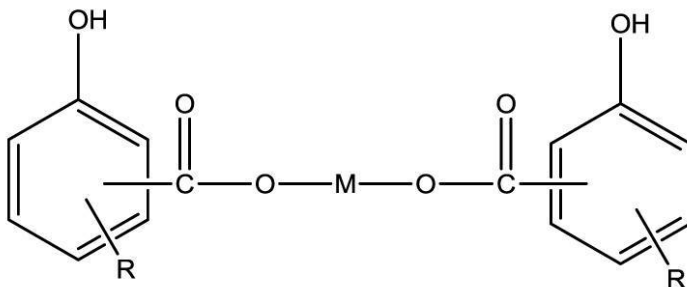
第2カルボキシレート洗浄剤は、次のプロセスにしたがって調製することができる。

【0059】

本発明の過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエート（すなわち、カルボキシレート洗浄剤）は、式（I）として以下に示すように構造を一般的に有するであろう。

20

【化2】



30

【0060】

式中、Rは、直鎖脂肪族基、分岐脂肪族基又は直鎖及び分岐脂肪族基の混合である。好ましくは、Rは、アルキル又はアルケニル基である。より好ましくは、Rは、アルキル基である。

【0061】

Mは、カルシウム、バリウム、マグネシウム、ストロンチウムからなる群の中で選択されるアルカリ土類金属である。カルシウム及びマグネシウムは、好適なアルカリ土類金属である。カルシウムは、より好ましい。

40

【0062】

Rが直鎖脂肪族基であるときに、直鎖アルキル基は、典型的には約12から40の炭素原子、より好ましくは、約18から30の炭素原子を含む。

【0063】

Rが分岐脂肪族基であるときに、分岐アルキル基は典型的に少なくとも9の炭素原子、好ましくは約9から40の炭素原子、より好ましくは、約9から24の炭素原子、そして最も好ましくは、約10から18の炭素原子を含む。このような分岐脂肪族基は好ましくはプロピレン又はブテンのオリゴマーから誘導される。

【0064】

Rは、直鎖か分岐脂肪族基の混合を表すこともできる。好ましくは、Rは、約20から

50

30の炭素原子を含有する直鎖アルキルと、約12の炭素原子を含有する分岐アルキルとの混合を表す。

【0065】

Rが脂肪族基の混合を表すときに、本発明で採用されるアルカリ土類金属アルキルヒドロキシ安息香酸は、直鎖基の混合、分岐基の混合、又は直鎖と分岐基との混合を含有することができる。このように、Rは、直鎖脂肪族基、好ましくはアルキル、例えば、 $C_{14} - C_{16}$ 、 $C_{16} - C_{18}$ 、 $C_{18} - C_{20}$ 、 $C_{20} - C_{22}$ 、 $C_{20} - C_{24}$ 及び $C_{20} - C_{28}$ アルキル及びそれらの混合物からなる群から選択されるアルキル基、及び通常のアルフアオレフィンから誘導されるアルキル基にすることができる。有利には、これらの混合物は、少なくとも95モル%、好ましくは98モル%のアルキル基であり、エチレンの重合から発生する。

10

【0066】

本発明のアルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエート(すなわち、カルボキシレート)であって、Rがアルキル基の混合を表すものは、Normal Alpha Olefin  $C_{26} - C_{28}$ 又はNormal Alpha Olefin  $C_{20} - C_{24}$ の名称の下でシェブロンフィリップスケミカル社により、 $C_{20} - C_{26}$  Olefinの名称の下でブリティッシュペトロリアム社により、SHOP  $C_{20} - C_{22}$ の名称の下でシェルチミエにより、市場に出されたものなどの直鎖アルファオレフィンカット、又は約20から28の炭素原子を有するこれらの会社からのこれらのカット又はオレフィンの混合物から調製することができる。

20

【0067】

式(I)の-COOM基は、ヒドロキシル基に対してオルト、メタ又はパラ位にあることができる。

【0068】

本発明のアルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートは、オルト位、メタ位、又はパラ位において-COOM基を有するアルカリ土類金属アルキルヒドロキシ安息香酸のいかなる混合物にすることができる。

【0069】

本発明のアルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートは、通常、以下の試験によって特徴づけられるように、オイルに溶解する。

30

【0070】

600中性希釈油及び混合物の合計量に対して10重量%の含有量のアルキルヒドロキシベンゾエートの混合物は、60の温度で、30分間遠心分離される。遠心分離は、標準ASTM D2273(遠心が希釈なしで、すなわち溶媒を加えずに行われる点に留意する必要がある)により明記される条件の下で行われる。遠心分離の直後に、形成する沈着物の体積が決定される。もし沈着物が0.05%のv/v(混合の体積に対する沈着物の体積)より少ない場合、生成物はオイルに可溶であると考えられる。

【0071】

有利には、本発明の高過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートのTBNは、250超、好ましくは約250から450、及びより好ましくは約300から400であり、並びに、3体積%未満、好ましくは2体積%未満、及びより好ましくは1体積%未満の原油沈殿物を通常有する。本発明の中過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートについては、TBNは、約100から250であって、好ましくは約140から230であり、1体積%未満、好ましくは0.5体積%未満の原油沈殿物を通常有する。

40

【0072】

方法

本発明の第1の態様において、過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートを調製するための方法は、アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエート、又はアルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートと50モル%以下のアルキルフェ

50

ノールとの混合物（アルキルヒドロキシベンゾエートとアルキルフェノールとの混合物全量に基づく）を、1から4の炭素原子を有している少なくとも一種のカルボン酸、及び、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、モノアルコール及びそれらの混合物からなる群から選択される溶媒の存在下で、モル過剰のアルカリ土類金属塩基及び少なくとも一種の酸性過塩基性物質で過塩基化することを包含する。

【0073】

アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエート又はアルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートとアルキルフェノールとの混合物を過塩基化することは、当該分野の通常の知識を有する者によって知られたいずれかの方法で行われ、過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートを生成することができる。しかしながら、この工程の少量の $C_1 - C_4$ カルボン酸の添加は、過塩基化工程の終了時点で得られた原油沈殿物を少なくとも3倍減少させることを驚くべきことに発見した。

10

【0074】

中和工程で使用する $C_1 - C_4$ カルボン酸はギ酸、酢酸、プロピオン酸及び酪酸を含む。そして、それらを単独で又は混合して使用することができる。好ましくはそのような酸の混合物を使用することであり、例えばギ酸：酢酸であり、約0.1：1から100：1、好ましくは、約0.5：1から4：1、より好ましくは、約0.5：1から2：1、最も好ましくは、約1：1のギ酸：酢酸のモル比である。

【0075】

通常、過塩基化反応は、約10重量%から70重量%のアルキルヒドロキシ安息香酸、約1重量%から30重量%のアルキルフェノール、約0重量%から40重量%の希釈油、約20重量%から60重量%の芳香族溶媒の存在下で、反応器において行われる。反応混合物を攪拌する。約20と80の間の温度を維持しながら、芳香族溶媒を伴うアルカリ土類金属、モノアルコール及び二酸化炭素を反応に加える。

20

【0076】

過塩基化する程度は、反応混合物に加えられるアルカリ土類金属、二酸化炭素及び反応物の量、及び炭酸化プロセスの間に使用される反応条件によって制御できる。

【0077】

使用する試薬（メタノール、キシレン、消石灰及び $CO_2$ ）の重量比は、以下の重量比に対応する、キシレン：消石灰は約1.5：1から7：1、好ましくは約2：1から4：1。メタノール：消石灰は、約0.25：1から4：1、好ましくは約0.4：1から1.2：1。二酸化炭素：消石灰は、モル比約0.5：1から1.3：1、好ましくは約0.7：1から1.0：1。 $C_1 - C_4$ カルボン酸：アルキルヒドロキシ安息香酸は、約0.02：1から1.5：1、好ましくは約0.1：1から0.7：1のモル比。

30

【0078】

石灰はスラリーとして、すなわち、石灰、メタノール、キシレン及び $CO_2$ の予備混合物として、1時間～4時間の期間にわたって約20と65間の温度で導入される。

【0079】

性能の悪化がなく、高過塩基性材料（ $TBN > 250$ ）及び0.4から3体積%の範囲、好ましくは0.6から1.8体積%の範囲の原油沈殿物を得るために、石灰及び $CO_2$ の量は調整される。 $C_1 - C_4$ カルボン酸を省略すると、それは、低レベルの原油沈殿物に到達することができない。典型的に、 $C_1 - C_4$ カルボン酸のない原油沈殿物は、約4から8体積%の範囲になるであろう。

40

【0080】

中過塩基性材料（約100から250の $TBN$ ）については、0.2から1体積%の範囲の原油沈殿物を得るために、石灰及び $CO_2$ の量は調整される。 $C_1 - C_4$ カルボン酸を使用しない原油沈殿物は、約0.8から3体積%の範囲になる。

【0081】

本発明の第2態様において、過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートは、次の工程により調製されることができる：

50

## 【 0 0 8 2 】

A . アルカリ金属塩基アルキルフェネートの形成 :

第 1 工程で、アルキルフェノールは、アルカリ金属塩基を使用して、好ましくはトルエン、キシレン異性体、軽アルキルベンゼンのような軽溶媒の存在下で中和し、アルカリ金属塩基アルキルフェネートを形成する。一つの態様において、溶媒は、水と共沸混合物を形成する。別の態様では、溶媒は、2 - エチルヘキサノールのようなモノアルコールでもよい。この場合、2 - エチルヘキサノールは、カルボキシル化の前に蒸留により除去される。溶媒の目的は水の除去を促進することである。

## 【 0 0 8 3 】

ヒドロカルビルフェノールは、100重量%以下の直鎖ヒドロカルビル基、100重量%以下の分岐ヒドロカルビル基、又は直鎖及び分岐ヒドロカルビル基を含むことができる。もし存在する場合、直鎖ヒドロカルビル基は好ましくはアルキルである。そして、直鎖アルキル基は、約12から40の炭素原子、より好ましくは、約18から30の炭素原子を含有する。もし存在する場合、分岐ヒドロカルビル基は好ましくはアルキルで、少なくとも9の炭素原子、好ましくは約9から40の炭素原子、より好ましくは、約9から24の炭素原子、最も好ましくは、約10から18の炭素原子を含有する。一つの態様において、ヒドロカルビルフェノールは、少なくとも15重量%の分岐ヒドロカルビルフェノールを有する混合物において、85重量%以下の直鎖ヒドロカルビルフェノール(好ましくは少なくとも35重量%の直鎖ヒドロカルビルフェノール)を含有する。一つの態様において、ヒドロカルビルフェノールは、100%の直鎖アルキルフェノールである。

10

20

## 【 0 0 8 4 】

長い直鎖アルキル鎖は、潤滑油の添加剤の相溶性及び溶解性を促進するので、少なくとも35重量%以下の長い直鎖アルキルフェノール(約18から30の炭素原子)を含有するアルキルフェノールの使用は、特に魅力的である。

## 【 0 0 8 5 】

分岐アルキルフェノールは、フェノールと分岐オレフィン、通常、プロピレンから生じる分岐オレフィンの反応によって得られることができる。

## 【 0 0 8 6 】

それらは、単一置換の異性体の混合物からなっており、置換基の大部分は、パラ位にあり、オルト位は極めて少なく、メタ位にはほとんどない。

30

## 【 0 0 8 7 】

一方では、直鎖アルキルフェノールは、フェノールと直鎖オレフィン、通常エチレンから生じる直鎖オレフィンの反応によって、得られうる。それらは、単一置換の異性体の混合物からなり、オルト、メタ及びパラ位の直鎖アルキル置換基の比率は非常に均一に分配されている。もちろん、直鎖アルキルフェノールは、パラ置換基の量を増加させる若干の分岐を有するアルキル置換基を含むことができ、そして、結果的に、アルカリ金属塩基に対して相対的な反応性を増加させることができる。

## 【 0 0 8 8 】

この工程を行うために使用することができるアルカリ金属塩基は、リチウム、ナトリウム又はカリウムの酸化物又は水酸化物を含む。好ましい態様として、水酸化カリウムが好ましい。別の好ましい例として、水酸化ナトリウムが好ましい。

40

## 【 0 0 8 9 】

この工程の目的は、2000ppm未満、好ましくは1000ppm未満、及びより好ましくは500ppm未満の水を有するアルキルフェネートを得ることである。

## 【 0 0 9 0 】

この点に関しては、第一工程は、水を除去するのに十分高い温度で行われる。一つの態様において、生成物は、低反応温度を必要とするために、わずかな減圧下に置かれる。

## 【 0 0 9 1 】

一つの態様において、第一工程において、溶媒としてキシレンが使用され、130と155の間の温度、800mbar(8x10<sup>4</sup>Pa)の絶対圧下で反応が実施される

50

。

## 【0092】

他の態様において、2 - エチルヘキサノールが溶媒として使用される。2 - エチルヘキサノール (184) の沸点がキシレン (140) より著しく高いので、反応は少なくとも150 の温度で実施される。

## 【0093】

水反応の蒸留を完了するために、圧力は大気圧以下に徐々に減少される。好ましくは、圧力は、70 mbar ( $7 \times 10^3$  Pa) 以下に減少される。

## 【0094】

操作を十分高い温度で行うこと、そして、反応器の圧力が大気圧以下に徐々に減少されることを提供することで、アルカリ金属塩基アルキルフェネートの形成は溶媒を加える必要なく行われて、反応中に形成される水と共沸混合物を形成する。例えば、温度は200まで加熱され、そして、圧力は大気圧以下に徐々に減少される。好ましくは、圧力を70 mbar ( $7 \times 10^3$  Pa) 以下に減少される。

10

## 【0095】

水の除去は、少なくとも1時間、好ましくは少なくとも3時間の期間にわたって行なわれる。

## 【0096】

使用する試薬の量は、以下のモル比に対応するべきである、アルカリ金属塩基：アルキルフェノールは、約0.5：1から1.2：1、好ましくは約0.9：1から1.05：1、溶媒：アルキルフェノール (wt：wt) は、約0.1：1～5：1、好ましくは約0.3：1～3：1。

20

## 【0097】

B. カルボキシル化：

このカルボキシル化工程は、前の中和工程から生じている反応媒体に二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) を単にバブリングすることにより実行され、出発アルキルフェノールの少なくとも50モル%が、アルキルヒドロキシ安息香酸 (電位差定量によるヒドロキシ安息香酸として測定される) に変わるまで続けられる。

## 【0098】

少なくとも50モル%、好ましくは75モル%、及びより好ましくは85モル%の出発アルキルフェノールを、約110 と200 の間の温度、約大気圧から15 bar ( $15 \times 10^5$  Pa)、好ましくは、1 bar ( $1 \times 10^5$  Pa) から5 bar ( $5 \times 10^5$  Pa) の範囲の圧力で、約1と8時間の間の期間、二酸化炭素を使用して、アルキルヒドロキシルベンゾエートに変える。

30

## 【0099】

カリウム塩を使用する1つの変形態様において、温度は約125 と165 の間であり、より好ましくは130 と155 の間にあり、圧力は、約大気圧から15 bar ( $15 \times 10^5$  Pa)、好ましくは約大気圧から4 bar ( $4 \times 10^5$  Pa) である。

## 【0100】

ナトリウム塩を使用する1つの変形態様において、温度は傾向的により低く、好ましくは約110 と155 の間である。より好ましくは、約120 と140 の間であり、約1 bar から20 bar ( $1 \times 10^5$  から  $20 \times 10^5$  Pa)、好ましくは、3 bar から15 bar ( $3 \times 10^5$  から  $15 \times 10^5$  Pa) の圧力である。

40

## 【0101】

カルボキシル化は、通常、炭化水素、又は、ベンゼン、トルエン、キシレンなどアルキレートのような溶媒に希釈されて、行われる。この場合、溶媒：ヒドロキシベンゾエートの重量比は、約0.1：1から5：1まで、好ましくは約0.3：1から3：1である。

。

## 【0102】

他の変形態様において、溶媒を使用しない。この場合、あまりに粘着性のある材料を回

50

避するために、カルボキシル化は希釈油の存在下で実施される。

【0103】

希釈油：アルキルヒドロキシベンゾエートの重量比は、約0.1：1～2：1、好ましくは、約0.2：1から1：1、より好ましくは約0.2：1～0.5：1である。

【0104】

C．酸性化：

この工程の目的は、アルキルヒドロキ安息香酸を与えるために、溶媒に希釈したアルキルヒドロキシベンゾエートを酸性化することである。アルキルヒドロキシ安息香酸より強いかなる酸も、利用できる。通常、塩酸又は硫酸が、利用される。

【0105】

酸性化工程は、少なくとも5H<sup>+</sup>等価%の、好ましくは10H<sup>+</sup>等価%の、及びより好ましくは、20H<sup>+</sup>等価%の酸対水酸化カリウムの過剰なH<sup>+</sup>等価で実施され、酸性化は完了する。

【0106】

1つの態様において、硫酸が使用される。それは、約5体積%から50体積%、好ましくは10体積%から30体積%に希釈される。使用する硫酸対ヒドロキシベンゾエート(サリチレート)の量は、ヒドロキシベンゾエート基準の1モルあたり、少なくとも0.525モル、好ましくは少なくとも0.55モル、及びより好ましくは、少なくとも0.6モルの硫酸である。

【0107】

酸性化反応は、攪拌下又は適切な混合システムによって、約室温から95℃、好ましくは、約50℃から70℃の温度で、混合の効率に関連する期間にわたって行われる。例えば、攪拌反応器が使用されるときは、前記期間は、約15分から300分、好ましくは約60分から180分である。静的混合器を使用した場合は、期間はより短くなる場合がある。

【0108】

この期間時の終了時点で、水相が分離する前に良好に相分離をさせるために、攪拌を止める。そして、相分離が完結した後、有機相は中和されて、過塩基性化されて、遠心分離されて、不純物を除去し、蒸留されて、溶媒を除去する。水相は、廃棄物として取り扱われる。1つの態様において、有機相は、コアレッサで送られ、残留水分、及び結果としての硫酸及び硫酸カリウムなどの水溶性不純物のレベルを低下させる。

【0109】

D．カルボン酸との接触：

工程Cのアルキルヒドロキシ安息香酸は、少なくとも一種の約1から4の炭素原子を有するカルボン酸に接触させる。

【0110】

E．中和：

アルキルヒドロキシ安息香酸及び工程Dからの少なくとも一種のカルボン酸の混合物を、アルカリ土類金属塩基、及び、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素モノアルコール及びそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも一種の溶媒で中和して、アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエート、及び少なくとも一種のアルカリ土類金属カルボン酸塩を形成する。

【0111】

F．過塩基化：

アルカリ土類金属アルキルヒドロキシ安息香酸とアルキルフェノールとの混合物を過塩基化することは、当該分野の通常の知識を有する者によって知られたいかなる方法で行い、アルキルヒドロキシベンゾエートを生成することができる。しかしながら、この工程の少量のC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>カルボン酸の添加は、過塩基化工程の終了時点で得られた原油沈殿物を少なくとも3倍減少させることを驚くべきことに発見した。

【0112】

10

20

30

40

50

中和工程で使用する $C_1 - C_4$ カルボン酸はギ酸、酢酸、プロピオン酸及び酪酸を含む。そして、それらは単独で又は混合して使用することができる。そのような酸の混合物、例えばギ酸：酢酸であり、約0.1：1から100：1、好ましくは、約0.5：1から4：1、より好ましくは、約0.5：1から2：1のギ酸：酢酸のモル比で使用することが好ましい。

【0113】

通常、過塩基化反応は、約10重量%から70重量%のアルキルヒドロキシ安息香酸、約1重量%から30重量%のアルキルフェノール、約0重量%から40重量%の希釈油、約20重量%から60重量%の芳香族溶媒の存在下で、反応器において行われる。反応混合物を攪拌する。約20と80の間の温度を維持しながら、芳香族溶媒を伴うアルカリ土類金属、モノアルコール及び二酸化炭素を反応に加える。

10

【0114】

過塩基化する程度は、反応混合物に加えられるアルカリ土類金属、二酸化炭素及び反応物の量、及び炭酸化プロセスの間に使用される反応条件によって制御できる。

【0115】

使用する試薬(メタノール、キシレン、消石灰及び $CO_2$ )の重量比は、以下の重量比に対応する、キシレン：消石灰は約1.5：1から7：1、好ましくは約2：1から4：1。メタノール：消石灰は、約0.25：1から4：1、好ましくは約0.4：1から1.2：1。二酸化炭素：消石灰は、モル比で約0.5：1から1.3：1、好ましくは約0.7：1から1.0：1。 $C_1 - C_4$ カルボン酸：アルキルヒドロキシ安息香酸は、約0.02：1から1.5：1、好ましくは約0.1：1から0.7：1のモル比。

20

【0116】

石灰はスラリーとして、すなわち、石灰、メタノール、キシレン及び $CO_2$ の予備混合物として、1時間～4時間の期間にわたって約20と65間の温度で導入される。

【0117】

性能の悪化なく、高過塩基性材料(TBN > 250)及び0.4～3体積%の範囲、好ましくは0.6から1.8体積%の範囲の原油沈殿物を得るために、石灰及び $CO_2$ の量は調製される。 $C_1 - C_4$ カルボン酸を省略すると、それは、低レベルの原油沈殿物に到達することができない。典型的に、 $C_1 - C_4$ カルボン酸のない原油沈殿物は、約4から8体積%の範囲になるであろう。

30

【0118】

中過塩基性材料(約100から250のTBN)については、0.2から1体積%の範囲の原油沈殿物を得るために、石灰及び $CO_2$ の量が調整される。 $C_1 - C_4$ カルボン酸を使用しない原油沈殿物は、約0.8から3体積%の範囲になる。

【0119】

本発明の第3態様において、過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートは、下記へと続く上記工程AからCを有する方法により得られうる：

【0120】

D. 中和：

工程Cからのアルキルヒドロキシ安息香酸の混合物を、アルカリ土類金属塩基、及び、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、モノアルコール及びそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも一種の溶媒のモル超過で中和して、アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートを形成する。

40

【0121】

E. カルボン酸との接触：

アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエート及び工程Dで形成したアルカリ土類金属塩基を、約1から4の炭素原子を有している少なくとも一種のカルボン酸に接触させて、アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエート、及び少なくとも一種のアルカリ土類金属カルボキシレートの混合物を形成する。

【0122】

50



## F．過塩基化：

アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートを、上記説明にしたがって過塩基化する。

## 【0123】

任意選択的には、予備蒸留、遠心分離、及び蒸留は、溶媒及び原油沈殿物を除去するために利用することもできる。水、メタノール、及びキシレンの一部は、約110と134の間で加熱することにより除去することができる。この後に、遠心分離が続き、反応していな石灰を除去する。最後に、ASTM D93に記載のペンスキー-マルテンスクローズドカップ(Pensky-Martens Closed Cup, (PMCC))テスターにより決定されるような少なくとも約160の引火点に到達するために、キシレンは、真空加熱により除去することができる。

10

## 【0124】

1つの態様において、潤滑油添加剤組成物は、米国特許第5,821,905号、米国特許第5,334,321号、米国特許5,356,552号に記載されている方法(これらは参照のため本明細書に組み込まれる)にしたがって、及び当該分野で良く知られている他の方法によって、調製される少なくとも一種のポリアルケニルスクシンイミドを含む。

## 【0125】

潤滑油添加剤組成物は、下記のように後述する他の添加剤を含むこともできる。これらの添加成分をいかなる順番においても混合することができ、成分の組合せとして混合することができる。

20

## 【0126】

他の添加成分

以下の添加成分は、本発明で使用することができるいくつかの成分の例である。添加剤のこれらの例は、本発明を例示するために設けられている、しかし、それらはそれを限定することを意図しない：

## 【0127】

## A．金属洗浄剤

硫化又は非硫化アルキル又はアルケニルフェネート、合成又は天然フィードストックから由来のスルホネート、カルボキシレート、サリチレート、フェナレート、マルチヒドロキシアルキル又はアルケニル芳香族化合物の硫化又は非硫化金属塩、アルキル又はアルケニルヒドロキシ芳香族スルホネート、硫化又は非硫化アルキル又はアルケニルナフテネート、アルカン酸の金属塩、アルキル又はアルケニルマルチ酸の金属塩、これらの化学及び物理的な混合物。

30

## 【0128】

## B．抗酸化剤

抗酸化剤は、稼働中に悪化する鉱油の傾向を減少する。ここで悪化は、金属面上に沈着した泥及びワニスのような酸化の生成物によって示される。抗酸化剤は、限定されるものではないが、4,4'-メチレン-ビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチルデン-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-イソプロピリデン-ビス(2,6'-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-ニルフェノール)、2,2'-イソブチリデン-ビス(4,6-キシレノール)、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2,6-ジ-tert-ブチル-1-4-メチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2,4-ジメチル-6-tert-ブチル-フェノール、2,6-ジ-tert-ジメチルアミノ-p-クレゾール、2,6-ジ-tert-4-(N,N'-ジメチルアミノメチルフェノール)、4,4'-チオビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、ビス(3-

40

50

メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - tert - ブチルベンジル) - スルフィド及びビス ( 3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル ) のような、フェノールタイプ ( フェノールの ) 酸化防止剤が挙げられる。ジフェニルアミンタイプ酸化防止剤は、限定されるものではないが、アルキル化ジフェニルアミン、フェニル - ナフチルアミン及びアルキル化 - ナフチルアミンが挙げられる。他のタイプの酸化防止剤は、金属ジチオカルバメート ( 例えば、ジチオカルバミド酸亜鉛 ) 及びメチレンビス ( ジブチルジチオカルバメート ) が挙げられる。抗酸化剤は、通常、エンジンオイルの総量当たり、約 0 から約 10 重量 %、好ましくは 0 . 05 から約 3 . 0 重量 % の量でオイルに組み込まれる。

【 0 1 2 9 】

#### C . 耐摩耗 / 超圧添加剤

それらの名前が意味するように、これらの添加剤は可動する金属部品の摩耗を減らす。この種の添加剤の例は、限定されるものではないが、ホスフェイト、ホスファイト、カルバメート、エステル、硫黄含有化合物、モリブデン錯体、ジアルキルジチオリン酸亜鉛 ( 第 1 アルキル、第 2 アルキル及びアリールタイプ )、硫化オイル、硫化イソブチレン、硫化ポリブテン、ジフェニルスルフィド、メチルトリクロロステアレート、塩素化ナフタリン、フルオロアルキルポリシロキサン、及びナフテン酸鉛が挙げられる。

【 0 1 3 0 】

#### D . 錆阻害剤 ( 防錆剤 )

1 ) 非イオン性ポリオキシエチレン界面活性剤 : ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンソルビトールモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビトールモノオレアート、及びポリエチレングリコールモノオレアート。

2 ) 他の化合物 : ステアリン酸及び他の脂肪酸、ジカルボン酸、金属石鹸、脂肪酸アミン塩、重スルホン酸の金属塩、多価アルコールの部分的なカルボン酸エステル及びリン酸エステル。

【 0 1 3 1 】

#### E . 抗乳化剤

アルキルフェノール及びエチレンオキシドの付加生成物、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、及びポリオキシエチレンソルビタンエステル。

【 0 1 3 2 】

#### F . 摩擦修飾剤

脂肪族アルコール、1, 2 - ジオール、ホウ素化 1, 2 - ジオール、脂肪酸アミン、脂肪酸アミド、ホウ素化エステル、及び他のエステル。

【 0 1 3 3 】

#### G . 多機能添加剤

硫化オキシモリブデンジチオカルバメート、硫化オキシモリブデンオルガノホスホロジチオエート、オキシモリブデンモノグリセリド、オキシモリブデンジエチレートアミド、アミン - モリブデン錯体化合物及び硫黄含有モリブデン錯体化合物。

【 0 1 3 4 】

#### H . 粘度指数向上剤又は増粘剤

ポリメタクリレート系ポリマー、エチレン - プロピレン共重合体、スチレン - イソブレン共重合体、水素化スチレン - イソブレンコポリマー、ポリイソブチレン、及び分散系粘度指数向上剤。

【 0 1 3 5 】

#### I . 流動点降下剤

ポリメタクリル酸メチル。

【 0 1 3 6 】

#### J . 消泡剤

アルキルメタクリレート重合体及びジメチルシリコンポリマー。

【0137】

K. 金属不活性化剤

ジサリチリデンプロピレンジアミン、トリアゾール誘導体、メルカプトベンゾチアゾール、チアジアゾール誘導体、及びメルカプトベンゾイミダゾール。

【0138】

L. 分散剤

アルケニルスクシンイミド、他の有機化合物で修正したアルケニルスクシンイミド、エチレンカーボネート又はホウ酸を使用した後処理により修正したアルケニルスクシンイミド、多価アルコール及びポリイソブテニルコハク酸無水物のエステル、フェネート-サリチレート、そして、それらの後処理した類似物、アルカリ金属又は混合アルカリ金属、アルカリ土類金属ボレート、水和アルカリ金属ボレートの分散剤、アルカリ土類金属ボレートのうち分散剤、ポリアミド無灰分散剤など、又はこの種の分散剤の混合物。好ましくは、アルケニルスクシンイミドは、ポリアルケニルスクシンイミドである。より好ましくは、ポリイソブテニル基が約1000～約2300の分子量を有するポリイソブテニルスクシンイミドである。アルケニルスクシンイミドは、当該分野においてよく知られている方法にしたがって調製される。

10

【0139】

潤滑油組成物

一つの態様において、発明は、本願明細書上記において記載された潤滑油添加剤組成物及び潤滑粘度のオイルを含む、潤滑油組成物に関する。

20

【0140】

潤滑粘度のオイル

上記の潤滑油添加剤組成物は、通常、可動部分、例えば内燃機関、ギア、及びトランスミッションを潤滑させるのに十分である基油に加えられる。典型的には、本発明の潤滑油組成物は、主要量の潤滑粘度のオイルと、少量の潤滑油添加剤組成物とを含む。

【0141】

使用される基油は、潤滑粘度の多種多様なオイルのいずれでもよい。この種の組成物で使用する潤滑粘度の基油は、鉱油又は合成油でもよい。40 で少なくとも2.5 cStの粘性及び20 未満、好ましくは0 以下の流動点を有する基油が望ましい。基油は、合成又は天然資源から誘導されうる。

30

【0142】

本発明の基油として使用するための鉱油は、例えば、パラフィン、ナフテン、及び潤滑油組成物で通常使用される他の油を含む。合成油は、例えば、炭化水素合成油及び合成エステルの両方及び所望の粘度を有するそれらの混合物を含む。炭化水素合成油は、例えば、エチレンの重合から調製されるオイル、ポリアルファオレフィン、すなわちPAO油、又はフィッシャー-トロプシュ法におけるような一酸化炭素及び水素ガスを使用する炭化水素合成手順から調製されるオイルを含むことができる。有益な合成炭化水素油は、適当な粘度を有するアルファオレフィンの液状ポリマーを含む。特に、1-デセントリマーのようなC<sub>6</sub>からC<sub>12</sub>アルファオレフィンの水素化液体オリゴマーが、有益である。同様に、ジドデシルベンゼンのような適当な粘度のアルキルベンゼンを使用することができる。有益な合成エステルは、モノカルボン酸及びポリカルボン酸並びにモノヒドロキシアルカノール及びポリオールのエステルを含む。典型的な例は、ジドデシルアジペート、ペンタエリスリトールテトラカプロエート、ジ-2-エチルヘキシルアジペート、ジラウリルセバケート等である。モノ及びジカルボン酸並びにモノ及びジヒドロキシアルカノールの混合物から調製した複合エステルを使用することもできる。鉱油と合成油脂とのブレンドも、有益である。

40

【0143】

このように、基油は、潤滑粘度の精製したパラフィンタイプ基油、精製したナフテン基油、又は合成炭化水素又は非炭化水素油にすることができる。基油は、鉱油及び合成油の

50

混合物にすることもできる。

【0144】

添加剤パッケージ

他の態様において、本発明は、第1カルボキシレート洗浄剤と、第2カルボキシレート洗浄剤と、ポリアルケニルスクシンイミドとを含有するエンジンオイルのための添加剤濃縮物に関する。他の態様において、本発明は、約60から約200TBNのTBNを有する第1カルボキシレート洗浄剤と、約200から約400TBNのTBNを有する第2カルボキシレートと、ポリアルケニルスクシンイミドとを含有するエンジンオイルのための添加剤濃縮物に関する。本願明細書で上記されている、潤滑油添加剤組成物の濃縮物は、実質的に不活性で、通常液状の有機希釈剤（例えば添加剤濃縮物を形成する鉱油、ナフサ、ベンゼン、トルエン又はキシレン）に組み込まれる添加剤パッケージ又は濃縮物として、提供することができる。これらの濃縮物は、通常、この種の希釈液の約1%から約99重量%、そして、一つの態様において、約10%から約90重量%を含む。典型的に、合成油ならびに添加剤及び完成した潤滑油と相溶性を持つ他の有機液体も使用することができるが、100で約4から約8.5cStの粘度、好ましくは100で約4～約6cStの粘度を有する中性油を希釈液として使用する。

10

【0145】

本発明の一つの態様は、ディーゼル機関車エンジンを潤滑油組成物で潤滑化させる工程を含む、ディーゼル機関車エンジンを作動する方法であって、前記潤滑油組成物は、潤滑粘度のオイルの主要量、及び上記の潤滑添加剤パッケージを含み、潤滑添加剤パッケージは、第1カルボキシレート洗浄剤、第2カルボキシレート洗浄剤、及びポリアルケニルスクシンイミドを含有する、前記方法に関する。

20

【0146】

本発明の一つの態様は、内陸船舶用エンジンを潤滑油組成物で潤滑化させる工程を含む、前記内陸船舶用エンジンを作動する方法であって、前記潤滑油組成物は、潤滑粘度のオイルの主要量、及び上記の潤滑添加剤パッケージを含み、潤滑添加剤パッケージは、第1カルボキシレート洗浄剤、第2カルボキシレート洗浄剤、及びポリアルケニルスクシンイミドを含有する、前記方法に関する。

【0147】

本発明の一つの態様は、TBN保持を改善する方法であって、ここで潤滑油組成物は、潤滑粘度のオイルの主要量、及び上記の潤滑添加剤パッケージを含み、潤滑添加剤パッケージは、第1カルボキシレート洗浄剤、第2カルボキシレート洗浄剤、及びポリアルケニルスクシンイミドを含有する、前記方法に関する。

30

【実施例】

【0148】

例

【0149】

ベース潤滑油組成物

潤滑油組成物を、ポリイソブテニル基が2300の分子量を有するポリイソブテニルスクシンイミドと、フェネート洗浄剤の263TBN油濃縮物と、フェネート洗浄剤の114TBN油濃縮物と、マンニヒ塩基アルキルフェノールのカルシウム塩と、少なくとも一種の抗酸化剤と、消泡剤と、グループI基油とを混合することによって、調製した。

40

【0150】

比較例1-8は、主にベース潤滑油組成物（表1参照）から構成されていた。例1-7（本発明の例）はベース潤滑油組成物及び少なくとも二種のカルボキシレート洗浄剤-カルボキシレート洗浄剤の350TBN油濃縮物及びカルボキシレート洗浄剤の150TBN濃縮物-を含む（表2参照）。

【0151】

比較オイルの各々は、他でユニオンパシフィック酸化テストとして公知であるB2-7において、テストされた。テスト方法を下に記載する。

50

## 【 0 1 5 2 】

## B 2 - 7 テスト / ユニオンパシフィック酸化テスト

B 2 - 7 テストは、以下の条件を有する酸化テストである：

## 【表 1】

	UP酸化 (B2)	
温度	149 C (300F)	
継続時間	96 時間	10
片	Cu, Fe, Pb	
流れ	酸素	
補充オイル	48時間 (50mL)、 72時間 (50mL) において	20
コメント	TBN、AN、pH、及びPbのppmのデータ傾向	

## 【 0 1 5 3 】

B 2 - 7 テストによれば、テストされる油は、酸素をバブリングしながら 3 0 0 ° F で、9 6 時間加熱する。銅、鉄及び鉛の一片を、オイルに懸濁させる。5 0 ミリリットルのサンプルは、4 8、7 2 及び 9 6 時間で取り出される。4 8 及び 7 2 時間でサンプルに、新しい油が補充される。オイルテストサンプルについては、塩基価、酸価、p H 及び鉛について評価する。

30

## 【 0 1 5 4 】

## 【表 2】

表 1. -比較例

オイル番号	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
<b>分散剤</b>								
エチレン カーボネート 処理済 スクシンイミド 分散剤 (重量%)	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.000
<b>HOB 洗浄剤</b>								
263TBN フェネート (mmol)	(22.00)	(22.00)	(22.00)	(22.00)	(30.00)	(30.00)	(30.00)	(30.00)
114TBN フェネート (mmol)	(30.00)	(30.00)	(30.00)	(30.00)	(22.00)	(22.00)	(22.00)	(22.00)
350TBN カルボキシレート								
150TBN <sup>1</sup> カルボキシレート								
マンニツヒ塩基 (重量%)	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
<b>抗酸化剤</b>								
ジフェニルアミン (重量%)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
ヒンダードフェノール (重量%)	0.00	1.00	2.00	3.00	0.00	1.00	2.00	3.00
モリブデン オキシスルフィド (重量%)	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
<b>消泡剤</b>								
消泡剤	3ppm	3ppm	3ppm	3ppm	3ppm	3ppm	3ppm	3ppm
<b>B. オイル</b>								
エクソン150N (全基油の 重量%)	5	5	5	5	5	5	5	5
エクソン600N (全基油の 重量%)	95	95	95	95	95	95	95	95
<b>B2 テスト結果</b>								
TBN減少 (mg/KOH)	5.88	5.47	5.16	5.33	5.11	5.5	5.34	5.06
Pb (ppm)	545	578	647	464	406	925	334	331

<sup>1</sup> 米国特許出願公開公報No. 2007/0027043号にしたがって調製

【 0 1 5 5 】

10

20

30

## 【表 3】

表 2 - 本発明の例

オイル番号	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7
<b>分散剤</b>							
スクシンイミド エチレン カーボネート 処理済 スクシンイミド 分散剤 (重量%)	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
<b>HOB 洗浄剤</b>							
350TBN カルボキシレート (mmol)	(22.00)	(22.00)	(22.00)	(30.00)	(30.00)	(30.00)	(30.00)
150TBN カルボキシレート <sup>2</sup> (mmol)	(30.00)	(30.00)	(30.00)	(22.00)	(22.00)	(22.00)	(22.00)
マンニツヒ塩基 (重量%)	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
<b>抗酸化剤</b>							
ジフェニルアミン (重量%)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
ヒンダードフェノール (重量%)	1.00	2.00	3.00	0.00	1.00	2.00	3.00
モリブデン オキシスルフィド <sup>2</sup> (重量%)	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
<b>消泡剤</b>							
消泡剤	3ppm	3ppm	3ppm	3ppm	3ppm	3ppm	3ppm
<b>B. オイル</b>							
エクソン150N (全基油の 重量%)	5	5	5	5	5	5	5
エクソン600N (全基油の 重量%)	95	95	95	95	95	95	95
<b>B2 テスト結果</b>							
TBN減少 (mg/KOH)	2.94	3.28	3.01	3.57	2.78	3.43	3.54
Pb(ppm)	40	10	26	24	19	28	41

<sup>2</sup> 米国特許出願公開公報No. 2007/0027043号にしたがって調製

## 【0156】

比較例（比較例1 - 8）のサンプル及び本発明の例（例1 - 7）のサンプルは、全塩基価（Total Base Number（TBN））減少、及び、オイル中で見つかる鉛の100万あたりの部（すなわち、pbのppm）として測定される鉛腐食について評価した。

## 【0157】

TBN減少について、より高い数は、オイル中の塩基のより大きな減少を示しており、あまり好ましくない。同様に、pb（ppm）についてのより高い数は、より大きな鉛腐食を示しており、あまり好ましくない。機関車ディーゼルエンジンにおいて拡張して使用するためのオイルは、理想的にTBNを保持して、鉛に対して腐食を示さない。

## 【0158】

**B 2 - 7 結果**

テストの結果に基づくと、本発明の例 1 - 7 の潤滑油組成物は、低い値の T B N 減少を呈し、したがって、潤滑油の塩基は、比較例ほど減少していないことは明白である。特に、例 1 - 7 を比較例 1 - 8 と比較したとき、T B N 減少は 3 0 % 以上改善した。

**【 0 1 5 9 】**



加えて、鉛腐食は、例 1 - 7 であるオイルのサンプルにおいて減少した。比較例 1 - 8 であるオイルの鉛腐食結果と比較したときは特に、鉛腐食の量が低い。具体的には、例 1 - 7 (本発明) の鉛腐食測定値は、比較例の測定値の 1 0 - 1 5 % の鉛測定値を示す。

**【 0 1 6 0 】**

当該潤滑油組成物は、少なくとも 2 つのカルボキシレート洗剤を含み、本発明で使用するカルボキシレート含有しないオイルに対して、T B N 保持及び鉛腐食に関して、非常に大きな改善を示す。



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. <b>PCT/US2012/067852</b>
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C10M 161/00(2006.01)i, C10M 129/26(2006.01)i, C10M 149/12(2006.01)i, C10N 40/25(2006.01)n</i>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C10M 161/00; C10M 133/44; C10M 159/22; C10M 159/20; C10M 129/26; C10M 129/00; C10M 163/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) cKOMPASS(KIPO internal) & keywords: lubricating oil additive, carboxylate detergent, TBN, polyalkenyl succinimide, lubricating viscosity, diesel locomotive engine		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2003-0191032 A1 (DECKMAN, DOUGLAS E. et al.) 09 October 2003 See paragraph [0022] and claims 1, 2, 4, 5, 17.	1-7
Y	US 2011-0245120 A1 (BERTRAM, RICHARD D. et al.) 06 October 2011 See paragraphs [0018], [0072], [0078] and claims 1, 6, 8, 10-12.	1-7
A	US 2002-0183212 A1 (HAMMOND, STEVE et al.) 05 December 2002 See abstract and claims 1, 2, 5-8.	1-7
A	US 7163911 B2 (BOONS, CORNELIUS HENDRIKUS et al.) 16 January 2007 See abstract and claim 1.	1-7
A	US 2005-0153848 A1 (BELL, IAN A W. et al.) 14 July 2005 See abstract; paragraphs [0088], [0090]-[0093] and claims 1, 8.	1-7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 22 MARCH 2013 (22.03.2013)		Date of mailing of the international search report <b>25 MARCH 2013 (25.03.2013)</b>
Name and mailing address of the ISA/KR  Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer OH, Eung Gie  Telephone No. 82-42-481-8744

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

**PCT/US2012/067852**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003-0191032 A1	09.10.2003	AU 2003-217292 A1	02.09.2003
		CA 2472305 A1	07.08.2003
		EP 1472329 A1	03.11.2004
		EP 1472329 B1	18.01.2012
		JP 2005-516108 A	02.06.2005
		KR 10-2004-0077906 A	07.09.2004
		US 2006-0116302 A1	01.06.2006
		US 7704930 B2	27.04.2010
		WO 2003-064570 A1	07.08.2003
US 2011-0245120 A1	06.10.2011	CA 2735498 A1	30.09.2011
		CN 102206535 A	05.10.2011
		EP 2371934 A1	05.10.2011
		JP 2011-214004 A	27.10.2011
US 2002-0183212 A1	05.12.2002	CA 2372472 A1	16.08.2002
		CN 1370817 A0	25.09.2002
		DE 60227861 D1	11.09.2008
		EP 1233052 A1	21.08.2002
		EP 1233053 A1	21.08.2002
		EP 1233053 B1	30.07.2008
		JP 2002-256278 A	11.09.2002
		JP 2011-046960 A	10.03.2011
		US 6599867 B2	29.07.2003
US 7163911 B2	16.01.2007	CA 2467640 A1	22.11.2004
		EP 1489159 A1	22.12.2004
		EP 1489159 B1	02.11.2011
		EP 2292723 A1	09.03.2011
		GB 2404652 A	09.02.2005
		JP 05-086519 B2	14.09.2012
		JP 2004-346327 A	09.12.2004
		JP 2011-231339 A	17.11.2011
		US 2004-0235686 A1	25.11.2004
		US 2007-0105730 A1	10.05.2007
		US 2007-0228059 A1	04.10.2007
WO 2005-014416 A2	17.02.2005		
US 2005-0153848 A1	14.07.2005	CA 2487767 A1	18.05.2005
		CN 1626632 A	15.06.2005
		EP 1533362 A1	25.05.2005
		GB 0326808 D0	24.12.2003
		JP 2005-146285 A	09.06.2005

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 1 0 N 30/12 (2006.01)	C 1 0 N 30:12	
C 1 0 N 40/25 (2006.01)	C 1 0 N 40:25	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72) 発明者 ボッフア、アレクサンダー ビー .

アメリカ合衆国、カリフォルニア、サン ラモン、ボリンジャー キャニオン ロード 6 0 0 1  
 Fターム(参考) 4H104 BA07A BB33A BB34A BF03C DA02A DB05C EA22C LA06 LA20 PA41  
 PA42