

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-209569

(P2013-209569A)

(43) 公開日 平成25年10月10日(2013.10.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 1 O M 169/04 (2006.01)	C 1 O M 169/04	4 H 1 O 4
C 1 O M 159/22 (2006.01)	C 1 O M 159/22	
C 1 O M 101/02 (2006.01)	C 1 O M 101/02	
C 1 O N 10/04 (2006.01)	C 1 O N 10:04	
C 1 O N 30/06 (2006.01)	C 1 O N 30:06	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-81873 (P2012-81873)
 (22) 出願日 平成24年3月30日 (2012.3.30)

(71) 出願人 000004444
 J X 日鉱日石エネルギー株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番3号
 (74) 代理人 100147485
 弁理士 杉村 憲司
 (74) 代理人 100119530
 弁理士 富田 和幸
 (74) 代理人 100165951
 弁理士 吉田 憲悟
 (72) 発明者 星野 耕治
 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J
 X 日鉱日石エネルギー株式会社内
 (72) 発明者 有本 直純
 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J
 X 日鉱日石エネルギー株式会社内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 潤滑油組成物

(57) 【要約】

【課題】 潤滑油組成物、特に内燃機関用潤滑油に使用される摩擦調整剤以外の、基油および添加剤を最適化することにより、摩擦低減効果を最大に発揮する潤滑油組成物を提供する。

【解決手段】 本発明の潤滑油組成物は、硫黄分が 0.03 質量% 以上であり、芳香族分 (% C_A) と硫黄分との質量比 [% C_A (質量%) / 硫黄分 (質量%)] が 30 以下である基油 (A) に、金属サリシレート系清浄剤 (B) を組成物全量基準で、アルカリ金属又はアルカリ土類金属量として 3 質量% 以下含有することを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硫黄分が 0.03 質量% 以上であり、芳香族分 ($\%C_A$) と硫黄分との質量比 [$\%C_A$ (質量%) / 硫黄分 (質量%)] が 30 以下である基油 (A) に、
金属サリシレート系清浄剤 (B) を組成物全量基準で、アルカリ金属又はアルカリ土類金属量として 3 質量% 以下含有する潤滑油組成物。

【請求項 2】

前記金属サリシレート系清浄剤 (B) の石けん基のアルキル鎖の炭素数が平均 10 以上であることを特徴とする、請求項 1 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 3】

前記金属サリシレート系清浄剤 (B) が過塩基性炭酸カルシウムサリシレートであることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 4】

内燃機関用潤滑油であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の潤滑油組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の潤滑油組成物を使用して、内燃機関の省燃費性を向上させる方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、潤滑油組成物に関し、詳しくは、内燃機関用潤滑油等の用途に好適に用いられる潤滑油組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

内燃機関用潤滑油組成物は、省燃費性を向上させるため、摩擦調整剤として、しばしば有機モリブデン化合物、特にモリブデンジチオカーバメート (MODTC) が添加されている (例えば、下記特許文献 1 ~ 3 参照)。しかしながら、MODTC はその効果の維持性が低いこと、金属分を含んでいるため排ガス処理触媒を被毒する可能性があることから、MODTC に代わる摩擦調整剤が求められている。

【0003】

そこで、特に、排ガス処理触媒に影響を及ぼさない摩擦調整剤として、極性部位と油溶部位を有する両親媒性分子、すなわち油溶性の界面活性剤タイプの無灰系摩擦調整剤の開発が試みられている。しかしながら、これまでに開発された無灰系摩擦調整剤は、ある程度の効果はあるものの、未だ MODTC と同等以上の性能が得られるものは見出されていない。

【0004】

一方、内燃機関用潤滑油組成物には高温清浄性、酸中和性を向上させるため、様々な添加剤が添加されている (例えば、下記特許文献 4 ~ 5 参照)。しかしながら、これらの添加剤は、一般的には摩擦を上昇させる方向に働き、省燃費効果を阻害する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開平 06 - 336592 号公報

【特許文献 2】特開平 06 - 336593 号公報

【特許文献 3】国際公開第 2009 / 104682 号

【特許文献 4】特開 2004 - 067808 号公報

【特許文献 5】特開 2003 - 277782 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 6 】

このような状況下、本発明は、潤滑油組成物、特に内燃機関用潤滑油に使用される摩擦調整剤以外の、基油および添加剤を最適化することにより、摩擦低減効果を最大に発揮する潤滑油組成物を提供することを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、基油の硫黄分と芳香族分、ならびに特定の金属系清浄剤を最適化することにより、摩擦低減効果を最大に発揮する潤滑油組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 8 】

即ち、本発明は、

硫黄分が 0 . 0 3 質量% 以上であり、芳香族分 (% C_A) と硫黄分との質量比 [% C_A (質量%) / 硫黄分 (質量%)] が 3 0 以下である基油 (A) に、

金属サリシレート系清浄剤 (B) を組成物全量基準で、アルカリ金属又はアルカリ土類金属量として 3 質量% 以下含有する

潤滑油組成物である。

【 0 0 0 9 】

本発明の潤滑油組成物の好適例においては、前記金属サリシレート系清浄剤 (B) の石けん基のアルキル鎖の炭素数が平均 1 0 以上である。

【 0 0 1 0 】

本発明の潤滑油組成物の他の好適例においては、前記金属サリシレート系清浄剤 (B) が過塩基性炭酸カルシウムサリシレートである。

【 0 0 1 1 】

本発明の潤滑油組成物は、内燃機関用潤滑油であることが好ましい。

【 0 0 1 2 】

また、本発明は、上記の潤滑油組成物を使用して、内燃機関の省燃費性を向上させる方法である。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 3 】

本発明によれば、摩擦調整剤なしでも、境界潤滑条件下、混合潤滑条件下での摩擦を十分に低減させ、省燃費性に優れた潤滑油組成物、特に内燃機関用潤滑油組成物を提供することが可能となる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 4 】

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。本発明の潤滑油組成物は、硫黄分が 0 . 0 3 質量% 以上であり、芳香族分 (% C_A) と硫黄分との質量比 [% C_A (質量%) / 硫黄分 (質量%)] が 3 0 以下である基油 (A) に、金属サリシレート系清浄剤 (B) を組成物全量基準で、アルカリ金属又はアルカリ土類金属量として 3 質量% 以下含有する。

【 0 0 1 5 】

本発明の潤滑油組成物の基油 (A) は、硫黄分が 0 . 0 3 質量% 以上であり、0 . 1 質量% 以上であることが好ましく、0 . 2 質量% 以上であることが更に好ましく、0 . 3 質量% 以上であることがより一層好ましく、0 . 4 質量% 以上であることが特に好ましく、0 . 5 質量% 以上であることが最も好ましい。また、該基油 (A) は、硫黄分が 1 . 2 質量% 以下であることが好ましく、1 質量% 以下であることが更に好ましく、0 . 8 質量% 以下であることがより一層好ましく、0 . 7 質量% 以下であることが特に好ましい。基油 (A) の硫黄分を 0 . 0 3 質量% 以上とすることで、摩擦を低減させ、内燃機関用潤滑油として使用した場合には、省燃費効果に優れた潤滑油組成物を得ることができる。但し、基油 (A) の硫黄分が 1 . 2 質量% を超えると、潤滑油組成物の酸化安定性が悪化し、スラッジ等が発生し易くなるため好ましくない。

10

20

30

40

50

【0016】

なお、本発明でいう「硫黄分」とは、JIS K 2541-4「放射線式励起法」（通常、0.01～5質量%の範囲）又はJIS K 2541-5「ボンベ式質量法、附属書（規定）、誘導結合プラズマ発光法」（通常、0.05質量%以上）に準拠して測定された値である。

【0017】

本発明の潤滑油組成物の基油（A）は、芳香族分（ $\%C_A$ ）と硫黄分の質量比〔 $\%C_A$ （質量%）/硫黄分（質量%）〕が30以下であり、好ましくは15以下であり、より好ましくは12以下であり、また、好ましくは5以上であり、より好ましくは7以上である。基油（A）の $\%C_A$ /硫黄分が30以下の場合、摩擦を低減する効果が大きくなり、また、5未満では、硫黄の影響が大きくなりすぎ、逆に摩擦係数が大きくなる懸念がある。

10

【0018】

また、上記基油（A）の $\%C_A$ については、上述した芳香族分（ $\%C_A$ ）と硫黄分の質量比〔 $\%C_A$ （質量%）/硫黄分（質量%）〕の範囲を満足すれば特に制限はないが、酸化安定性の観点から、好ましくは20以下、より好ましくは15以下であり、特に好ましくは10以下である。なお、 $\%C_A$ は、ASTM D 3238に準拠した方法（n-d-M環分析）により求められる。

【0019】

本発明の潤滑油組成物の基油（A）は、硫黄分が0.03質量%以上であり、芳香族分（ $\%C_A$ ）と硫黄分の質量比〔 $\%C_A$ （質量%）/硫黄分（質量%）〕が30以下であればよい。従って、該基油（A）は、例えば、以下に示す硫黄を含む鉱油系基油を少なくとも1種含み、それ単独あるいは他の鉱油系基油又は合成系基油の1種又は2種以上で構成することができる。

20

【0020】

上記鉱油系基油としては、具体的には、原油を常圧蒸留して得られる常圧残油を減圧蒸留して得られた潤滑油留分を、溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、水素化精製等の処理を1つ以上行って精製したものが挙げられる。

【0021】

また、硫黄をほとんど含まない基油の例としては、ワックス異性化鉱油、GTL WAX（ガストゥリキッドワックス）を異性化する手法で製造される基油や合成系基油等が例示できる。

30

【0022】

上記合成系基油としては、具体的には、ポリブテン又はその水素化物；1-オクテンオリゴマー、1-デセンオリゴマー等のポリ- -オレフィン又はその水素化物；ジトリデシルグルタレート、ジ-2-エチルヘキシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、ジ-2-エチルヘキシルセバケート等のジエステル；ネオペンチルグリコールエステル、トリメチロールプロパンカプリレート、トリメチロールプロパンペラルゴネート、ペンタエリスリトール-2-エチルヘキサノエート、ペンタエリスリトールペラルゴネート等のポリオールエステル；アルキルナフタレン、アルキルベンゼン、芳香族エステル等の芳香族系合成油又はこれらの混合物等が例示できる。

40

【0023】

また、上記基油（A）の動粘度は特に制限されないが、その100での動粘度は、20 mm^2/s 以下であることが好ましく、より好ましくは15 mm^2/s 以下、特に好ましくは10 mm^2/s 以下である。一方、基油（A）の100での動粘度は、1 mm^2/s 以上であることが好ましく、より好ましくは2 mm^2/s 以上である。基油（A）の100での動粘度が20 mm^2/s を超える場合は、低温粘度特性が悪化し、一方、100での動粘度が1 mm^2/s 未満の場合は、潤滑箇所での油膜形成が不十分であるため潤滑性に劣り、また、潤滑油基油の蒸発損失が大きくなるため、それぞれ好ましくない。

【0024】

また、上記基油（A）の粘度指数は特に制限されず、通常200以下であるが、低温が

50

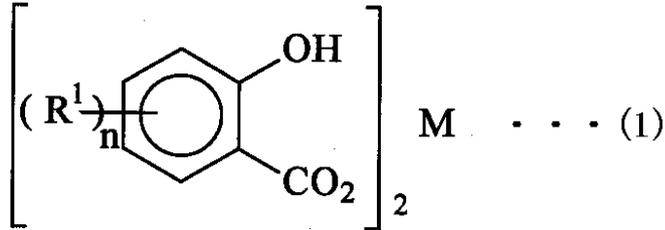
ら高温まで優れた粘度特性が得られるように、その粘度指数は、80以上であることが好ましく、100以上であることが更に好ましく、120以上であることが特に好ましい。基油(A)の粘度指数が80未満である場合、低温粘度特性が悪化する傾向にある。また、基油(A)の粘度指数は160以下であることが好ましい。

【0025】

本発明の潤滑油組成物は、金属サリシレート系清浄剤(B)を含有する。ここで、該金属サリシレート系清浄剤(B)としては、下記一般式(1)で表される金属サリシレート、及び/又はその(過)塩基性塩が好ましい。

【0026】

【化1】



10

【0027】

上記一般式(1)中、R¹はアルキル基又はアルケニル基であり、Mはアルカリ金属又はアルカリ土類金属を示し、好ましくはカルシウム又はマグネシウムであり、カルシウムが特に好ましく、nは1又は2である。

20

【0028】

また、上記金属サリシレート系清浄剤(B)としては、好ましくはアルキル基又はアルケニル基を分子中に1つ有するアルカリ金属又はアルカリ土類金属のサリシレート、及び/又はその(過)塩基性塩が好ましい。

【0029】

上記アルカリ金属又はアルカリ土類金属サリシレートの製造方法としては、特に制限はなく、公知のモノアルキルサリシレートの製造方法等を用いることができ、例えば、フェノールを出発原料として、オレフィンを用いてアルキレーションし、次いで炭酸ガス等でカルボキシレーションして得たモノアルキルサリチル酸、あるいはサリチル酸を出発原料として、当量の上記オレフィンを用いてアルキレーションして得られたモノアルキルサリチル酸等に、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の酸化物や水酸化物等の金属塩基を反応させたり、又は一度ナトリウム塩やカリウム塩等のアルカリ金属塩としてからアルカリ土類金属塩と置換させること等により上記アルカリ土類金属サリシレートが得られる。

30

【0030】

本発明の潤滑油組成物に用いる金属サリシレート系清浄剤(B)としては、上記のようにして得られた中性塩だけでなく、さらにこれら中性塩と過剰のアルカリ金属又はアルカリ土類金属塩やアルカリ金属又はアルカリ土類金属塩基(アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物や酸化物)を水の存在下で加熱することにより得られる塩基性塩や、炭酸ガス又はホウ酸若しくはホウ酸塩の存在下で中性塩をアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物等の塩基と反応させることにより得られる過塩基性塩も含まれる。

40

【0031】

本発明の潤滑油組成物において、金属サリシレート系清浄剤(B)の含有量は、組成物全量基準で、アルカリ金属又はアルカリ土類金属量として3質量%以下であり、好ましくは0.05~2質量%であり、更に好ましくは0.05~1.5質量%、より一層好ましくは0.05~0.8質量%、特に0.05~0.5質量%が好ましく、最も好ましくは0.05~0.25%である。金属サリシレート系清浄剤(B)の組成物全量基準での含有量が、アルカリ金属又はアルカリ土類金属量として0.05質量%未満では、摩擦低減

50

効果が十分発揮されないため、好ましくなく、また、3質量%を超えると、摩擦低減効果が低下してしまう。

【0032】

本発明の潤滑油組成物に用いる金属サリシレート系清浄剤(B)は、金属比が通常は1.0~30のものを使用することが好ましい。金属比が1.0未満の金属サリシレート系清浄剤は酸が残っており、腐食性を持つ可能性があり、一方、金属比が30以上の金属サリシレート系清浄剤は不安定で、沈殿物を生じる可能性があるため好ましくない。ここで、金属サリシレート系清浄剤(B)の金属比は、サリシレート系清浄剤における金属系元素の価数×金属元素含有量(mol%) / 石けん基含有量(mol%)で表され、金属元素とはカルシウム、マグネシウム等、石けん基とはサリチル酸基等を意味する。

10

【0033】

上記一般式(1)において、R¹は炭素数が10~40であることが好ましく、より好ましくは炭素数が14~30であり、更に好ましくは炭素数が20以上である。また、R¹は、好ましくはアルキル基であり、より好ましくは第2級のアルキル基である。R¹の炭素数が10未満では十分な摩擦低減効果が得られず、また、R¹の炭素数が40を超えると、潤滑油組成物として、低温時の流動性が悪化するため、好ましくない。

【0034】

本発明の潤滑油組成物に用いる金属サリシレート系清浄剤(B)は、石けん基のアルキル鎖の炭素数が平均10以上であることが好ましい。石けん基のアルキル鎖の炭素数が平均10以上であれば、十分な摩擦低減効果が得られる。

20

【0035】

本発明の潤滑油組成物に用いる金属サリシレート系清浄剤(B)としては、過塩基性炭酸カルシウムサリシレートが好ましい。該過塩基性炭酸カルシウムサリシレートは、炭化水素基置換サリチル酸を当量のカルシウム水酸化物やカルシウム酸化物等のカルシウム塩基で中和する方法等により得られる中性カルシウムサリシレートを炭酸カルシウムで過塩基化したものである。

【0036】

本発明の潤滑油組成物には、上述の金属サリシレート系清浄剤(B)以外にも、その酸中和特性、高温清浄性及び摩耗防止性を更に向上させるために、スルホネート系清浄剤、フェネート系清浄剤、カルボキシレート系清浄剤等の金属系清浄剤を添加することができる。ここで、該金属サリシレート系清浄剤(B)以外の金属系清浄剤としては、例えば、アルカリ金属スルホネート又はアルカリ土類金属スルホネート、アルカリ金属フェネート又はアルカリ土類金属フェネート、アルカリ金属カルボキシレート又はアルカリ土類金属カルボキシレート、あるいはこれらの混合物等が挙げられる。

30

【0037】

上記アルカリ金属又はアルカリ土類金属スルホネートとしては、より具体的には、例えば分子量100~1500、好ましくは200~700のアルキル芳香族化合物をスルホン化することによって得られるアルキル芳香族スルホン酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩、特にマグネシウム塩及び/又はカルシウム塩が好ましく用いられ、アルキル芳香族スルホン酸としては、具体的にはいわゆる石油スルホン酸や合成スルホン酸等が挙げられる。

40

【0038】

上記アルカリ金属又はアルカリ土類金属フェネートとしては、より具体的には、炭素数4~30、好ましくは6~18の直鎖状又は分枝状のアルキル基を少なくとも1個有するアルキルフェノール、このアルキルフェノールと元素硫黄を反応させて得られるアルキルフェノールサルファイド又はこのアルキルフェノールとホルムアルデヒドを反応させて得られるアルキルフェノールのマンニッヒ反応生成物のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩、特にマグネシウム塩及び/又はカルシウム塩等が好ましく用いられる。

【0039】

上記アルカリ金属又はアルカリ土類金属カルボキシレートとしては、より具体的には、

50

炭素数 4 ~ 30、好ましくは 6 ~ 18 の直鎖状又は分枝状のアルキル基を少なくとも 1 個有するアルキル安息香酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩、特にマグネシウム塩及び/又はカルシウム塩等が好ましく用いられる。

【0040】

また、金属系清浄剤は通常、軽質潤滑油基油等で希釈された状態で市販されており、また、入手可能であるが、一般的に、その金属含有量が 1.0 ~ 2.0 質量%、好ましくは 2.0 ~ 16 質量%のものを用いるのが望ましい。また、金属系清浄剤の全塩基価は、通常 0 ~ 500 mg KOH / g、好ましくは 20 ~ 450 mg KOH / g である。なお、ここでいう全塩基価とは、JIS K 2501「石油製品及び潤滑油 - 中和価試験法」の 7. に準拠して測定される過塩素酸法による全塩基価を意味する。

10

【0041】

また、本発明の潤滑油組成物は、無灰分散剤を更に含有することが好ましい。該無灰分散剤としては、潤滑油に用いられる任意の無灰分散剤を用いることができるが、例えば、炭素数 40 ~ 400 の直鎖若しくは分枝状のアルキル基又はアルケニル基を分子中に少なくとも 1 個有する含窒素化合物又はその誘導体、あるいはアルケニルコハク酸イミドの変性品、ベンジルアミン、ポリアミン等が挙げられる。本発明の潤滑油組成物には、これらの中から任意に選ばれる 1 種類あるいは 2 種類以上を配合することができる。

【0042】

アルケニルコハク酸イミドが有するアルキル基又はアルケニル基の炭素数は、好ましくは 40 ~ 400、より好ましくは 60 ~ 350 である。アルキル基又はアルケニル基の炭素数が 40 未満の場合は、化合物の潤滑油基油に対する溶解性が低下する傾向にあり、一方、アルキル基又はアルケニル基の炭素数が 400 を超える場合は、潤滑油組成物の低温流動性が悪化する傾向にある。このアルキル基又はアルケニル基は、直鎖状でも分枝状でもよいが、好ましいものとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン等のオレフィンのオリゴマーやエチレンとプロピレンのコオリゴマーから誘導される分枝状アルキル基あるいは分枝状アルケニル基等が挙げられる。

20

【0043】

本発明の潤滑油組成物は、モノタイプ又はビスタイプのコハク酸イミドのいずれか一方を含有してもよく、あるいは双方を含有してもよい。

【0044】

コハク酸イミドの製造方法は特に制限されないが、例えば炭素数 40 ~ 400 のアルキル基又はアルケニル基を有する化合物を無水マレイン酸と 100 ~ 200 で反応させて得たアルキルコハク酸又はアルケニルコハク酸をポリアミンと反応させることにより得ることができる。ポリアミンとしては、具体的には、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、及びペンタエチレンヘキサミン等が例示できる。

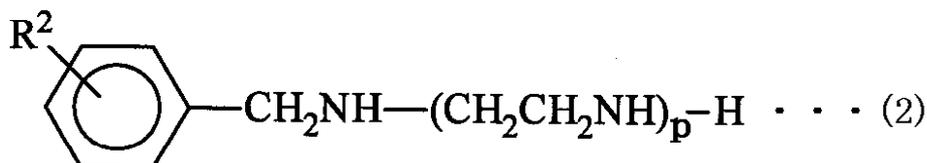
30

【0045】

上記ベンジルアミンとしては、より具体的には、下記一般式(2)で表される化合物等が例示できる。

【化2】

40



【0046】

50

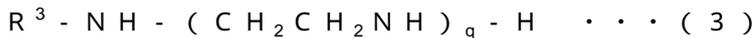
上記一般式(2)中、 R^2 は、炭素数40~400、好ましくは60~350のアルキル基又はアルケニル基を示し、 p は1~5、好ましくは2~4の整数を示す。

【0047】

上記ベンジルアミンの製造方法は特に限定されるものではないが、例えば、プロピレンオリゴマー、ポリブテン、及びエチレン- - オレフィン共重合体等のポリオレフィンをフェノールと反応させてアルキルフェノールとした後、これにホルムアルデヒドと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、及びペンタエチレンヘキサミン等のポリアミンをマンニッヒ反応により反応させることにより得ることができる。

【0048】

上記ポリアミンとしては、より具体的には、下記一般式(3)で表される化合物等が例示できる。



【0049】

上記一般式(3)中、 R^3 は、炭素数40~400、好ましくは60~350のアルキル基又はアルケニル基を示し、 q は1~5、好ましくは2~4の整数を示す。

【0050】

上記ポリアミンの製造法は特に限定されるものではないが、例えば、プロピレンオリゴマー、ポリブテン、及びエチレン- - オレフィン共重合体等のポリオレフィンを塩素化した後、これにアンモニアやエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、及びペンタエチレンヘキサミン等のポリアミンを反応させることにより得ることができる。

【0051】

また、無灰分散剤の一例として挙げた含窒素化合物の誘導体としては、具体的には例えば、前述の含窒素化合物に炭素数1~30のモノカルボン酸(脂肪酸等)やシュウ酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の炭素数2~30のポリカルボン酸を作用させて、残存するアミノ基及び/又はイミノ基の一部又は全部を中和したり、アミド化した、いわゆる酸変性化合物；前述の含窒素化合物にホウ酸を作用させて、残存するアミノ基及び/又はイミノ基の一部又は全部を中和したり、アミド化した、いわゆるホウ素変性化合物；前述の含窒素化合物に硫黄化合物を作用させた硫黄変性化合物；及び前述の含窒素化合物に酸変性、ホウ素変性、硫黄変性から選ばれた2種以上の変性を組み合わせた変性化合物；等が挙げられる。これらの誘導体の中でも、アルケニルコハク酸イミドのホウ素変性化合物は、耐熱性、酸化防止性に優れ、本発明の潤滑油組成物においても塩基価維持性及び高温清浄性をより高めるために有効である。

【0052】

本発明の潤滑油組成物に無灰分散剤を含有させる場合、その含有量は、通常潤滑油組成物全量基準で、0.01~20質量%であり、好ましくは0.1~10質量%である。潤滑油組成物中の無灰分散剤の含有量が0.01質量%未満の場合は、高温下における塩基価維持性に対する効果が少なく、一方、20質量%を超える場合は、潤滑油組成物の低温流動性が大幅に悪化するため、それぞれ好ましくない。

【0053】

また、本発明の潤滑油組成物は、連鎖停止型酸化防止剤を更に含有することが好ましい。連鎖停止型酸化防止剤を含有することにより、潤滑油組成物の酸化防止性がより高められるため、本発明における塩基価維持性及び高温清浄性をより高めることができる。

【0054】

上記連鎖停止型酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤やアミン系酸化防止剤、金属系酸化防止剤等の潤滑油に一般的に使用されているものであれば使用可能である。更に、上記フェノール系酸化防止剤とアミン系酸化防止剤は組み合わせて使用してもよい。

【0055】

本発明の潤滑油組成物に連鎖停止型酸化防止剤を含有させる場合、その含有量は、通常

10

20

30

40

50

潤滑油組成物全量基準で5.0質量%以下であり、好ましくは3.0質量%以下であり、さらに好ましくは2.5質量%以下である。連鎖停止型酸化防止剤の含有量が5.0質量%を超える場合は、含有量に見合った十分な酸化防止性が得られないため好ましくない。一方、連鎖停止型酸化防止剤の含有量は、潤滑油劣化過程における塩基価維持性及び高温清浄性をより高めるためには、潤滑油組成物全量基準で好ましくは0.1質量%以上であり、より好ましくは1質量%以上である。

【0056】

本発明の潤滑油組成物は、その性能をさらに向上させるために、その目的に応じて潤滑油に一般的に使用されている任意の添加剤を添加することができる。このような添加剤としては、例えば、摩耗防止剤、摩擦調整剤、粘度指数向上剤、腐食防止剤、防錆剤、抗乳化剤、金属不活性化剤、消泡剤、及び着色剤等の添加剤等を挙げることができる。

10

【0057】

上記摩耗防止剤としては、リン化合物や硫黄化合物が使用可能である。リン化合物としてはカルビルジチオリン酸亜鉛が代表例であるが、その他、硫黄を含まないフォスフェートやフォスファイトおよびその金属塩も好ましく用いられる。また、硫黄化合物としては、例えば、ジスルフィド、硫化オレフィン、硫化油脂、ジチオリン酸金属塩（亜鉛塩、モリブデン塩等）、ジチオカルバミン酸金属塩（亜鉛塩、モリブデン塩等）、ジチオリン酸エステル及びその誘導体（オレフィンシクロペンタジエン、（メチル）メタクリル酸、プロピオン酸等との反応物；プロピオン酸の場合は1位に付加したものが好ましい）、トリチオリン酸エステル、ジチオカルバミン酸エステル等の硫黄含有化合物等が挙げられる。これらは通常、0.005～5質量%の範囲において本発明の潤滑油組成物の性能を大幅に損なわない限り含有させることが可能であるが、低硫黄化及びロングドレイン性の観点から、その含有量は、硫黄換算値で、0.1質量%以下が好ましく、0.05質量%以下がより好ましい。

20

【0058】

上記摩擦調整剤としては、潤滑油用の摩擦調整剤として通常用いられる任意の化合物が使用可能であり、例えば、組成物として排ガス処理装置に影響を及ぼさない範囲で、二硫化モリブデン、モリブデンジチオカーバメート、モリブデンジチオホスフェート、モリブデンアミン錯体等のモリブデン系摩擦調整剤が使用可能である。また、炭素数6～30のアルキル基又はアルケニル基、特に炭素数6～30の直鎖アルキル基又は直鎖アルケニル基を分子中に少なくとも1個有する、アミン化合物、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド、脂肪酸、脂肪族アルコール、脂肪族エーテル、ヒドラジド（オレイルヒドラジド等）、セミカルバジド、ウレア、ウレイド、ビウレット等の無灰摩擦調整剤等も挙げられる。これら摩擦調整剤の含有量は、通常0.1～5質量%である。

30

【0059】

上記粘度指数向上剤としては、具体的には、各種メタクリル酸エステルから選ばれる1種又は2種以上のモノマーの重合体又は共重合体若しくはその水添物などのいわゆる非分散型粘度指数向上剤、又はさらに窒素化合物を含む各種メタクリル酸エステルを共重合させたいわゆる分散型粘度指数向上剤、非分散型又は分散型エチレン-オレフィン共重合体（オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン等が例示できる）若しくはその水素化物、ポリイソブチレン若しくはその水添物、スチレン-ジエン共重合体の水素化物、スチレン-無水マレイン酸エステル共重合体及びポリアルキルスチレン等が挙げられる。

40

【0060】

上記粘度指数向上剤の分子量は、せん断安定性を考慮して選定することが好ましい。具体的には、粘度指数向上剤の数平均分子量は、例えば分散型及び非分散型ポリメタクリレートの場合では、通常5,000～1,000,000、好ましくは100,000～900,000のものが、ポリイソブチレン又はその水素化物の場合は通常800～5,000、好ましくは1,000～4,000のものが、エチレン-オレフィン共重合体又はその水素化物の場合は通常800～500,000、好ましくは3,000～200

50

、000のものが用いられる。

【0061】

また、上記粘度指数向上剤の中でも、エチレン - オレフィン共重合体又はその水素化物を用いた場合には、特にせん断安定性に優れた潤滑油組成物を得ることができる。本発明の潤滑油組成物には、上記粘度指数向上剤の中から任意に選ばれた1種類あるいは2種類以上の化合物を任意の量で含有させることができる。粘度指数向上剤の含有量は、通常潤滑油組成物基準で0.1~20質量%である。

【0062】

上記腐食防止剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系、トリルトリアゾール系、チアジアゾール系、及びイミダゾール系化合物等が挙げられる。

10

【0063】

上記防錆剤としては、例えば、石油スルホネート、アルキルベンゼンスルホネート、ジノニルナフタレンスルホネート、アルケニルコハク酸エステル、及び多価アルコールエステル等が挙げられる。

【0064】

上記抗乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルナフチルエーテル等のポリアルキレングリコール系非イオン系界面活性剤等が挙げられる。

【0065】

上記金属不活性化剤としては、例えば、イミダゾリン、ピリミジン誘導体、アルキルチアジアゾール、メルカプトベンゾチアジアゾール、ベンゾトリアゾール又はその誘導体、1,3,4-チアジアゾールポリスルフィド、1,3,4-チアジアゾリル-2,5-ビスジアルキルジチオカーバメート、2-(アルキルジチオ)ベンゾイミダゾール、及び-(o-カルボキシベンジルチオ)プロピオンニトリル等が挙げられる。

20

【0066】

上記消泡剤としては、例えば、シリコーン、フルオロシリコーン、及びフルオロアルキルエーテル等が挙げられる。

【0067】

これらの添加剤を本発明の潤滑油組成物に含有させる場合には、その含有量は潤滑油組成物全量基準で、腐食防止剤、防錆剤、抗乳化剤ではそれぞれ0.005~5質量%、金属不活性化剤では0.005~1質量%、消泡剤では0.0005~1質量%の範囲で通常選ばれる。

30

【実施例】

【0068】

以下、実施例及び比較例に基づき本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

【0069】

以下の実施例及び比較例において、摩擦低減効果は、Phoenix Tribology社製TE77往復動摩擦試験機を使用し(ここで、試験プレートの材質はBS4659、形状は長さ58mm×幅38mm×厚さ4mmであり、試験シリンダーピンの材質はEN1A、形状は直径6mm×長さ16mmである)、ストローク15mm、20Hz、油温150、荷重300Nで30分間の慣らし運転を行った後、ストローク15mm、1Hz、油温150、荷重200Nで摩擦係数を測定することにより評価した。

40

【0070】

実施例及び比較例で使用した基油の性状を表1に示し、実施例及び比較例で使用した金属サリシレート系清浄剤の特性を表2に示す。なお、表3~6中、基油の量は、基油中の含有割合であり、一方、サリシレートの量は、組成物全量基準での含有量である。

【0071】

【表 1】

	基油A-1	基油A-2	基油A-3	基油A-4
動粘度(40℃) mm ² /s	100.4	90.98	76.16	93.86
動粘度(100℃) mm ² /s	11.18	10.50	9.793	10.76
粘度指数	96	97	108	98
硫黄分 mass %	0.61	10 massppm 未満	0.02	0.17
n-d-m 分析				
%C _P %	66.1	66.3	71.2	67.3
%C _N %	27.1	33.7	25.9	27.0
%C _A %	6.8	0.0	2.9	5.7

10

【 0 0 7 2 】

【表 2】

	アルキル鎖長 (炭素数)	塩基価(BN) (mgKOH/g)	金属比	Ca含有量 (質量%)
サリシレートB-1	20-30	320	7.3	11.4
サリシレートB-2	14-18	280	14.9	10.0

20

【 0 0 7 3 】

[実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 ~ 2]

表 3 に示す配合の潤滑油組成物を調製し、摩擦係数を測定した。

【 0 0 7 4 】

【 表 3 】

	比較例 1	比較例 2	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
	基油A-1	-	-	5	15	25	50	75
基油A-2	100	-	95	85	75	50	25	-
基油A-3	-	100	-	-	-	-	-	-
サリシレートB-1	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56
塩基価(BN)	5	5	5	5	5	5	5	5
Ca量	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18
基油の% C_A	0.00	2.90	0.34	1.02	1.70	3.40	5.10	6.80
基油の硫黄分(S)	0	0.02	0.03	0.09	0.15	0.31	0.46	0.61
基油の% C_A/S	-	145	11	11	11	11	11	11
摩擦係数	0.079	0.070	0.067	0.066	0.064	0.064	0.061	0.056

10

20

30

40

50

【 0 0 7 5 】

表 3 は、実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 ~ 2 により、基油の硫黄分の影響を示したものである。表 3 から、基油の硫黄分が 0 . 0 3 質量 % 以上の場合、摩擦係数が小さくなることが分かる。

【 0 0 7 6 】

[実施例 3、7、8、及び比較例 3]

表 4 に示す配合の潤滑油組成物を調製し、摩擦係数を測定した。

【 0 0 7 7 】

【 表 4 】

		実施例 3	実施例 7	実施例 8	比較例 3
基油A-1	質量%	25	22	10	-
基油A-2	質量%	75	-	-	-
基油A-3	質量%	-	78	90	14
基油A-4	質量%	-	-	-	86
サリシレートB-1	質量%	1.56	1.56	1.56	1.56
塩基価(BN)	mgKOH/g	5	5	5	5
Ca量	質量%	0.18	0.18	0.18	0.18
基油の% C_A	質量%	1.70	3.76	4.37	5.31
基油の硫黄分(S)	質量%	0.15	0.15	0.15	0.15
基油の% C_A/S	-	11	25	29	36
摩擦係数	200N 1Hz	0.064	0.065	0.068	0.074

10

20

【 0 0 7 8 】

表 4 は、実施例 3、7、8、及び比較例 3 により、基油の芳香族分 (% C_A) と硫黄分 (S) との比の影響を示したものである。表 4 から、基油の % C_A / S が 3 0 以下の場合、摩擦係数が小さくなることが分かる。

30

【 0 0 7 9 】

[実施例 6、9、10、比較例 1、4 ~ 7]

表 5 に示す配合の潤滑油組成物を調製し、摩擦係数を測定した。

【 0 0 8 0 】

【 表 5 】

	実施例 6	実施例 9	実施例 10	比較例 4	比較例 1	比較例 5	比較例 6	比較例 7
基油A-1	100	100	100	100	-	-	-	-
基油A-2	-	-	-	-	100	100	100	100
サリシレートB-1	1.56	3.12	6.24	12.48	1.56	3.12	6.24	12.48
塩基価(BN)	5	10	20	40	5	10	20	40
Ca量	0.18	0.36	0.71	1.42	0.18	0.36	0.71	1.42
基油の% C_A	6.80	3.76	4.37	5.31	0.00	0.00	0.00	0.00
基油の硫黄分(S)	0.61	0.15	0.15	0.15	0	0	0	0
基油の% C_A/S	11	25	29	36	-	-	-	-
摩擦係数	0.056	0.073	0.076	0.078	0.079	0.081	0.083	0.080

【 0 0 8 1 】

10

20

30

40

50

表 5 は、実施例 6、9、10 と比較例 1、4～7 により、潤滑油組成物のカルシウム量による影響を示したものである。表 5 の実施例 6、9、10 及び比較例 4 から、基油の硫黄分が 0.03 質量% 以上の場合、潤滑油組成物のカルシウム量が少ない方が摩擦係数が低いことが分かる。

【0082】

[実施例 6、11]

表 6 に示す配合の潤滑油組成物を調製し、摩擦係数を測定した。

【0083】

【表 6】

		実施例 6	実施例 11
基油A-1	質量%	100	100
サリシレートB-1	質量%	1.56	-
サリシレートB-2	質量%	-	1.79
塩基価(BN)	mgKOH/g	5	5
Ca量	質量%	0.18	0.18
基油の% C_A	質量%	6.80	3.76
基油の硫黄分(S)	質量%	0.61	0.61
基油の% C_A/S	-	11	11
摩擦係数	200N 1Hz	0.056	0.069

10

20

【0084】

表 6 は、実施例 6 及び 11 により、金属サリシレート系清浄剤 (B) のアルキル鎖長の影響を示したものである。表 6 から、金属サリシレート系清浄剤 (B) のアルキル鎖長が長いほうが、摩擦低減効果が高いことが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0085】

本発明の潤滑油組成物は、一般的な潤滑油として使用可能であるが、二輪車用、四輪車用、発電用、コジェネレーション用等のガソリンエンジン、ディーゼルエンジン、ガスエンジン等に好適に使用でき、また、船舶用、船外機用の各種エンジンに対しても有用である。

30

【0086】

また、本発明の潤滑性組成物は、摩擦低減が要求されるような潤滑油、例えば、自動又は手動変速機等の駆動系用潤滑油、グリース、湿式ブレーキ油、油圧作動油、タービン油、圧縮機油、軸受け油、冷凍機油等の潤滑油としても好適に使用することができる。

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 40/00	(2006.01)	C 1 0 N	40:00	A
C 1 0 N 40/02	(2006.01)	C 1 0 N	40:02	
C 1 0 N 40/04	(2006.01)	C 1 0 N	40:04	
C 1 0 N 40/08	(2006.01)	C 1 0 N	40:08	
C 1 0 N 40/12	(2006.01)	C 1 0 N	40:12	
C 1 0 N 40/25	(2006.01)	C 1 0 N	40:25	
C 1 0 N 40/30	(2006.01)	C 1 0 N	40:30	
C 1 0 N 50/10	(2006.01)	C 1 0 N	50:10	

(72)発明者 丸山 正希

東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J X日鉱日石エネルギー株式会社内

(72)発明者 長永 麻里

東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J X日鉱日石エネルギー株式会社内

Fターム(参考) 4H104 DA02A DB06A FA02 LA03 PA01 PA02 PA03 PA05 PA07 PA20
PA41 QA18