



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C10M 141/08 // (C10M 141/08 C10M 129:54, 135:30) C10N 40:25, 30:12, 10:04 C10N 30:04	A1	(11) 国際公開番号 WO 92/16604 (43) 国際公開日 1992年10月1日 (01.10.1992)		
<table border="1"><tr><td data-bbox="137 405 802 1216"> (21) 国際出願番号 PCT/JP92/00334 (22) 国際出願日 1992年3月19日 (19. 03. 92) (30) 優先権データ 特願平3/57032 1991年3月20日 (20. 03. 91) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本クーバー株式会社 (NIPPON COOPER COMPANY) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 渡辺俊治 (WATANABE, Shunji) [JP/JP] 〒510 三重県四日市市東邦町1番地 日本クーバー株式会社 四日市製造所内 Mie, (JP) (74) 代理人 弁理士 内田亘彦, 外 (UCHIDA, Nobuhiko et al.) 〒110 東京都台東区上野1丁目18番11号 西楽堂ビル7階 梓特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 JP, US. 添付公開書類 国際調査報告書 </td><td data-bbox="802 405 1481 1216"></td></tr></table>			(21) 国際出願番号 PCT/JP92/00334 (22) 国際出願日 1992年3月19日 (19. 03. 92) (30) 優先権データ 特願平3/57032 1991年3月20日 (20. 03. 91) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本クーバー株式会社 (NIPPON COOPER COMPANY) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 渡辺俊治 (WATANABE, Shunji) [JP/JP] 〒510 三重県四日市市東邦町1番地 日本クーバー株式会社 四日市製造所内 Mie, (JP) (74) 代理人 弁理士 内田亘彦, 外 (UCHIDA, Nobuhiko et al.) 〒110 東京都台東区上野1丁目18番11号 西楽堂ビル7階 梓特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 JP, US. 添付公開書類 国際調査報告書	
(21) 国際出願番号 PCT/JP92/00334 (22) 国際出願日 1992年3月19日 (19. 03. 92) (30) 優先権データ 特願平3/57032 1991年3月20日 (20. 03. 91) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本クーバー株式会社 (NIPPON COOPER COMPANY) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 渡辺俊治 (WATANABE, Shunji) [JP/JP] 〒510 三重県四日市市東邦町1番地 日本クーバー株式会社 四日市製造所内 Mie, (JP) (74) 代理人 弁理士 内田亘彦, 外 (UCHIDA, Nobuhiko et al.) 〒110 東京都台東区上野1丁目18番11号 西楽堂ビル7階 梓特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 JP, US. 添付公開書類 国際調査報告書				
(54) Title : INTERNAL COMBUSTION ENGINE LUBRICANT COMPOSITION EXCELLENT IN HEAT RESISTANCE (54) 発明の名称 耐熱性の優れた内燃機関用潤滑油組成物 (57) Abstract A lubricant composition useful for internal combustion engines such as diesel and gasoline engines, which is excellent in heat resistance and low-temperature fluidity and comprises a hydrocarbon oil as the base oil and, added thereto, an oil-soluble normal metal salt of an alkylsalicylic acid (comprising a C₃₀ or lower alkyl) in an amount of at least 2.2 x 10⁻³ mol/l in terms of metal content and at least either an oil-soluble sulfurized alkylphenol compound or an oil-soluble sulfurized hindered phenol compound in an amount of at least 0.2 wt%.				

(57) 要約

本発明の潤滑油組成物は、炭化水素油を基油とし、アルキル基の炭素数が30以下の油溶性アルキルサリチル酸金属正塩を、少なくとも金属分として 2.2×10^{-3} モル/l、及び油溶性硫化アルキルフェノール化合物または油溶性硫化ヒンダードフェノール化合物の少なくとも一方を、少なくとも0.2重量%含有するものであり、ディーゼルエンジン、ガソリンエンジン等の内燃機関用として耐熱性、低温流動性に優れ、有用である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	ES	スペイン	MG	マダガスカル
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	ML	マリ
BB	バルバドス	FR	フランス	MN	モンゴル
BE	ベルギー	GA	ガボン	MR	モーリタニア
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MW	マラウイ
BG	ブルガリア	GB	イギリス	NL	オランダ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	NO	ノルウェー
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	PL	ポーランド
CA	カナダ	IE	アイルランド	RO	ルーマニア
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	RU	ロシア連邦
CG	コンゴ	JP	日本	SD	スーダン
CH	スイス	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CI	コート・ジボアール	KR	大韓民国	SN	セネガル
CM	カメルーン	LI	リヒテンシュタイン	SU	ソヴィエト連邦
CS	チェコスロバキア	LK	スリランカ	TD	チャード
DE	ドイツ	LU	ルクセンブルグ	TG	トーゴ
DK	デンマーク	MC	モナコ	US	米国

1 明細書

耐熱性の優れた内燃機関用潤滑油組成物

技術分野

本発明は、耐熱性、低温流動性の優れた内燃機関用潤滑油組成物に関する。

背景技術

ディーゼルエンジン、ガソリンエンジン等の内燃機関は、高速で滑らかな運転を行うために、バルブトレイン、シリンダー内面、回転部分等に潤滑油を供給しながら運転される。

1 0 しかしながら、これらの潤滑油は、高温のシリンダー内面に付着して、シリンダーとピストンリングの間の潤滑を行うため、燃料の燃焼により生ずるすす等の微粒子、水分等を含みやすく、また、高温にさらされる結果、潤滑油自体の酸化も生じる。

1 5 一般に、内燃機関を高温で運転すると、燃料中の硫黄分の燃料により硫黄酸化物等が生成する。その結果、潤滑油中の酸性度が増加する。また、酸性度の増加は、潤滑油自身の劣化によっても生ずる。

潤滑油の酸性度の高い状態、すなわち強酸価が生じた状態で
2 0 運転すると、燃料潤滑油などの酸化劣化物であるラッカープリカーサーと呼ばれる物質の重合から生じる樹脂状物、いわゆるデポジットがピストンのトップグループ等に生じる。さらに、潤滑油中の硫酸灰分が高いと、燃焼室内での潤滑油の消費にともない内燃機関の廃棄ガス通路に設けられるフィルタートラップ
2 5 プの目詰まりが生じる。特に、将来パーティキュレート規制等

従来、内燃機関の潤滑油の強酸価の増加の原因となる硫酸、
 磷酸、低分子有機酸等の誘導体を中和するために、潤滑油に過
 塩基性化合物、例えば過塩基性スルフォネート、過塩基性フィ
 ネートなどを添加していた。

しかしながら、これらの過塩基性化合物に含まれる炭酸金属塩が潤滑油の高温での酸化を促進することが判明し、これを解決する必要があった。

10 本発明者は、これらの課題を解決することを目的として鋭意研究を重ねた結果、過塩基性化合物を用いず、油溶性アルキルサリチル酸金属正塩を用いることにより上記の目的を達成できることを見出し、本発明に到達したものである。

発明の開示

15 本発明の上記の目的は、炭化水素油を基油とし、下記添加剤を含有する耐熱性の優れた内燃機関用潤滑油組成物により達せられる。

(1) アルキル基の炭素数が30以下の油溶性アルキルサリチル酸金属正塩を、少なくとも金属分として2.2×10⁻³モル

20 / £

(2) 油溶性硫化アルキルフェノール化合物または油溶性硫化ヒンダードフェノール化合物の少なくとも一方を、少なくとも0.2重量%。

本発明の組成物は、アルキル基の炭素数が30以下の油溶性
25 アルキルサリチル酸金属正塩と硫化アルキルフェノール等を併

- 1 用することにより、次のような顕著な効果があるので産業上の利用価値は大である。

- (1) 熱安定性と酸中和性に優れ、潤滑油中に強酸価が生じ難い。その結果、高温で使用してもピストンのトップグループに
5 デポジットを生成し難い。

(2) 潤滑油の硫酸灰分が少ないので、フィルタートラップの目詰まりを生じない。その結果、ディーゼルエンジンに対するパーティキュレート規制にも容易に対応することができる。

発明を実施するための最良の形態

- 1 0 本発明の潤滑油の成分である油溶性アルキルサリチル酸金属正塩としては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属元素、カルシウム等のアルカリ土類金属とアルキルサリチル酸の正塩が用いられる。アルカリ土類金属、特にカルシウムが好ましい。

- 1 5 本明細書で、「正塩」とは、金属元素と配位子とが当量含まれているものをいい、炭素塩を過剰に含有する、いわゆる「過塩基性」塩を含まない。

- アルキルサリチル酸基のアルキル基としては、炭化水素基油に対する適度な溶解性を得るためには、炭素数が30以下、好ましく炭素数が6～22個、更に好ましくは6～18個のアルキル基、アリール基またはアルアルキル基を有するものが好ましい。アルキルサリチル酸基のアルキル基の炭素数が30を越えると、サリチル酸塩が固体化し、潤滑油組成物における低温流動性を悪化させるので好ましくない。

- 2 5 油溶性アルキルサリチル正塩は、たとえば特公昭62-46

- 1 600号公報記載の方法において、金属アルキルフェノールを当量用いて製造することができる。

油溶性アルキルサリチル酸金属正塩は、少なくとも金属分として前記潤滑油組成物中に 2.2×10^{-3} モル/ℓ、好ましくは、 4×10^{-3} モル/ℓ添加する。 2.2×10^{-3} モル/ℓ未満では、酸化安定性が十分でないので好ましくない。油溶性アルキルサリチル酸金属正塩の添加濃度の上限は特に制限されないが、金属分として 2.4×10^{-2} モル/ℓ以下であれば、さらに好ましい。

- 10 油溶性硫化アルキルフェノール化合物は、炭素数6～24個のアルキル置換アリール基、アルアルキル基を少なくとも1個含むアルキルフェノールを、硫黄、塩化硫黄または2塩化硫黄と反応させて、アルキルフェノールを2～20個程度重合させたものである。

- 15 硫化ヒンダードフェノール化合物は、—OH基のオルソ位が炭素数1～8のアルキルまたはアルコキシで置換されたフェノール類を上記と同様に硫黄、塩化硫黄、2塩化硫黄により重合させたものである。

- 20 これらの化合物は、フェノール基が—S_x—基（x=1～3）で連結された構造を有している。

硫化ヒンダードフェノール化合物または硫化アルキルフェノール化合物は、いずれか一方または双方を少なくとも0.2重量%添加する。

- 25 硫化ヒンダードフェノール化合物等の添加濃度が0.2重量%未満であると熱安定性が低下するので好ましくない。

- 1 これらの化合物の添加濃度の上限は特にはないが、5重量%、特に好ましくは、3重量%以下が好ましい。

炭化水素基油としては、鉱油、ポリアルファオレフィン等の合成油のいずれでも良い。

- 5 本発明の潤滑油組成物は、必要に応じて、上記の添加剤以外に油溶性無灰分散剤、摩擦低減剤、耐摩耗剤、消泡剤、粘度指数向上剤等の各種の添加剤を含有していてもよい。

- 油溶性無灰分散剤としては、特に制限されないが、炭素数2
～10のオレフィン類の重合体（数平均分子量、700～50
10 00程度）で置換したモノまたはジカルボン酸の誘導体、例えば、ポリイソジデニルこはく酸のアミド、イミド、エステル等の誘導体、または、これらのほう素化物が用いられる。油溶性無灰分散剤の添加濃度は、通常は、0.5重量%以上である。

- 耐摩耗剤としては、アルキルジチオリン酸の金属塩、例えば、
15 亜鉛塩が用いられる。添加濃度は、通常、0.1～2重量%である。

〔具体例〕

本発明を、具体例及び比較例により説明する。

（具体例1及び比較例1～4）

- 20 下記第1表に示す添加剤組成で、基油としては500N（鉱油）を使用して潤滑油組成物をそれぞれ調製し、具体例1及び比較例1～4とした。

比較例1は、過塩基性化合物、及び油溶性アルキルサリチル酸金属正塩のいずれも含まない組成物である。

- 25 これらの潤滑油組成物の熱酸化に対する安定性をホット・チ

1 ユーブ試験により比較した。

試験は、試料を290℃で16時間保持して行ない、評価は、試験後の試料の粘度増加及び1725 cm⁻¹における赤外線吸光度を測定した。これらの測定値が増加するほど、試料が劣

5 化したことを示すものである。

結果は、同じく、第1表に示す。

第1表

組成 (重量%)	具体例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
油溶性無灰分散剤	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
ジアルキルジチオリン酸亜鉛	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
硫化アルキルフェノール	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硫化ヒンダードフェノール	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
過塩基性スルホネート	0	0	3.0	0	0
過塩基性フィネート	0	0	0	3.0	0
過塩基性サリレート	0	0	0	0	3.0
油溶性アルキルサリチル酸カルシウム 塩 (10 ⁻³ モル/リットル) ¹⁾	14.0	0	0	0	0
試験結果					
40℃粘度増 (%)	23.5	24.7	53.7	44.2	36.3
差吸光度 (1/cm)	50.0	48.9	79.8	69.4	65.1

¹⁾ アルキル基の炭素数はC₁₆~C₁₈の混合物

第1表からわかるように、本発明の潤滑油組成物は、過塩基性化合物を添加しなくとも、同様の酸化安定性を有することが

25 わかる。

1 (具体例 2 ～ 6 及び比較例 5)

下記第 2 表に示す添加剤組成で、基油としては 150N (鉱油) を使用して潤滑油組成物をそれぞれ調製し、具体例 2 ～ 6 及び比較例 5 とした。

- 5 TBN (全塩基価) は、JIS K-2501 に基づいて測定した。硫酸灰分は、JIS K-2272、また、ISOT 使用油強酸価試験は、JIS K-2514 に基づき試験時間を 72 時間に延長して試験した。

- パネルコーキングテストは、300℃、3 時間の条件で試験
10 した。パネルコーキングテストの試料は、ISOT 使用油強酸価試験後の試料を用いた。

結果を、同じく第 2 表に示す。

第2表

組成 (重量%)	比較例 5	具体例 2	具体例 3	具体例 4	具体例 5	具体例 6
油溶性無灰分散剤	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
ジアルキルジチオリン酸亜鉛	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
硫化アルキルフェノール	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硫化ヒンダードフェノール	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
アルキルサリチル酸カルシウム塩 (10^{-3} モル/リットル) ¹⁾	0	2.4	4.7	14.0	24.0	34.0
粘度指数向上剤	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
性状						
全塩基価 (mgKOH/g)	2.1	2.4	2.7	3.8	4.9	6.1
硫酸灰分 (重量%)	0.11	0.15	0.19	0.34	0.48	0.63
ISOT使用油強酸価 (mgKOH/g)	0.74	0.61	0.40	0	0	0
試験結果						
パネルコーキングテスト デポジット付着量 (mg)	111.0	42.5	33.2	11.8	4.2	7.7

¹⁾ アルキル基の炭素数はC₁₆～C₁₈の混合物

第2表からわかるように、本発明の潤滑油組成物はデポジットの付着量が極めて低いことがわかる。

20 (具体例7～8)

下記第3表に示す添加剤組成で、基油としては500N（鉱油）を使用して潤滑油組成物をそれぞれ調製し、具体例7～8とした。

試験に用いた軽油は、硫黄含有量の低い（0.05重量%）

25 のものを用いた。用いた燃料はJASO M 336-90に

1 記載の性状のものである。

各潤滑油組成物を、自動車用ディーゼル機関潤滑油の清浄性試験方法（JASO M 336-90）に従い、第1リング溝カーボン詰まり（容積％）、ピストンアンダーサイド詰まり

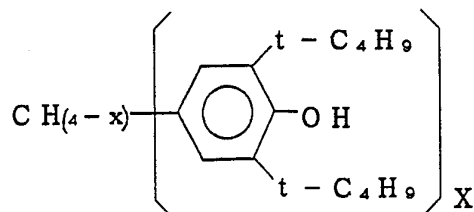
5 、またトップリング摩耗（mg）について試験した。

潤滑油組成物の性状、及び試験結果を、第4表に示す。

第3表

組成（重量％）	具体例 7	具体例 8
油溶性無灰分散剤	5.5	5.5
ジアルキルジオリン酸亜鉛	1.0	1.0
硫化アルキルフェノール	1.0	0.5
硫化ヒンダードフェノール	—	0.5
アルキルベンゼンスルホネート	—	1.0
ヒンダードフェノール ¹⁾	1.0	—
アルキルサリチル酸カルシウム ²⁾ (10^{-3} モル/リットル)	25	4.9
その他 ³⁾	0.5	0.5

1)



X : 2 or 3

2) アルキル基の炭素数は $\text{C}_{16} \sim \text{C}_{18}$ の混合物

3) 消泡剤、腐食防止剤、希釈油

第4表

性状	具体例 7	具体例 8
100℃動粘度 ¹⁾	12.59	12.39
40℃動粘度 ¹⁾	117.9	116.2
全塩基価		
過塩素酸法	5.63	3.31
塩酸法	4.69	2.55
試験結果		
第1リングカーボン詰まり ²⁾	21.4	25.1
ピストンアンダーサイド詰まり ²⁾	8.1	7.7
第1リング摩耗(mg)	26.5	16.9
100時間後の全塩基 価 塩酸法	1.63	0.09

15

¹⁾ mm²/s²⁾ 容積%

第4表から、本発明の潤滑油組成物は、第1リング溝カーボン詰まり、ピストンアンダーサイド詰まり、トップリング摩耗のいずれについても、少なく、優れた清浄分散性を有することがわかる。

20

産業上の利用可能性

本発明の潤滑油組成物は、ディーゼルエンジン、ガソリンエンジン等の内燃機関用として耐熱性、低温流動性に優れ、有用である。

25

1 請求の範囲

(1) 炭化水素油を基油とし、下記添加剤を含有することを特徴とする耐熱性の優れた内燃機関用潤滑油組成物。

① アルキル基の炭素数が30以下の油溶性アルキルサリチル酸金属正塩を、少なくとも金属分として 2.2×10^{-3} モル/ℓ、

② 油溶性硫化アルキルフェノール化合物または油溶性硫化ヒンダードフェノール化合物の少なくとも一方を、少なくとも0.2重量%。

10 (2) 油溶性アルキルサリチル酸金属正塩の添加濃度が、金属分として $2.2 \times 10^{-3} \sim 2.1 \times 10^{-2}$ モル/ℓである請求項1記載の内燃機関用潤滑油組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP92/00334

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int. Cl. ⁵ C10M141/08// (C10M141/08, C10M129:54, C10M135:30), C10N40:25, C10N30:12, C10N10:04, C10N30:04		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C10M129/54, C10M129/94, C10M135/30, C10N40:25	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	JP, A, 48-62804 (Shell Int. Research MIJ NV), September 1, 1973 (01. 09. 73), & DE, A, 2257082 & FR, A, 2160895 & GB, A, 1372532	1-2
A	JP, A, 60-147497 (Maruzen Oil Co., Ltd.), August 3, 1985 (03. 08. 85), (Family: none)	1-2
[*] Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "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 "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "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 "&" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
June 4, 1992 (04. 06. 92)	June 23, 1992 (23. 06. 92)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
Japanese Patent Office		

国際調査報告

国際出願番号PCT/JP92/00334

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. ^o C10M141/08/ (C10M141/08, C10M129:54, C10M135:30), C10N40:25, C10N30:12, C10N10:04, C10N30:04		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
IPC	C10M129/54, C10M129/94, C10M135/30, C10N40:25	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
A	JP, A, 48-62804 (Shell Int. Research MIJ NV), 1. 9月. 1973 (01. 09. 73), &DE, A, 2257082 &FR, A, 2160895 &GB, A, 1372532	1-2
A	JP, A, 60-147497 (丸善石油株式会社), 3. 8月. 1985 (03. 08. 85), (ファミリーなし)	1-2
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリーの文献		
IV. 証 証		
国際調査を完了した日	04. 06. 92	国際調査報告の発送日
		23.03.92
国際調査機関	権限のある職員	4 H 8 2 1 7
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官	星 野 紹 英