

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5801174号
(P5801174)

(45) 発行日 平成27年10月28日(2015.10.28)

(24) 登録日 平成27年9月4日(2015.9.4)

(51) Int.Cl.	F 1
C 1 OM 141/12	(2006.01) C 1 OM 141/12
C 1 OM 139/00	(2006.01) C 1 OM 139/00 Z
C 1 OM 135/18	(2006.01) C 1 OM 135/18
C 1 OM 133/04	(2006.01) C 1 OM 133/04
C 1 OM 137/10	(2006.01) C 1 OM 137/10 A

請求項の数 2 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-268417 (P2011-268417)	(73) 特許権者 000186913 昭和シェル石油株式会社 東京都港区台場二丁目3番2号
(22) 出願日	平成23年12月7日(2011.12.7)	(74) 代理人 100088616 弁理士 渡邊 一平
(65) 公開番号	特開2013-119597 (P2013-119597A)	(74) 代理人 100089347 弁理士 木川 幸治
(43) 公開日	平成25年6月17日(2013.6.17)	(74) 代理人 100154379 弁理士 佐藤 博幸
審査請求日	平成26年11月14日(2014.11.14)	(74) 代理人 100154829 弁理士 小池 成 (72) 発明者 久保 浩一 東京都港区台場二丁目3番2号 昭和シェル石油株式会社内

最終頁に続く

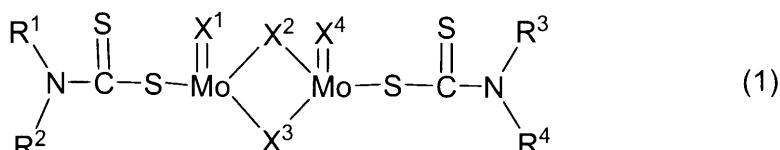
(54) 【発明の名称】潤滑油組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 100 の動粘度が 1.4 ~ 6 mm² / 秒の潤滑油基油と、
(B) モリブデン換算で 250 ~ 2000 ppm の、下記式(1)で示されるジアルキルジチオカルバミン酸モリブデンと、

【化 1】

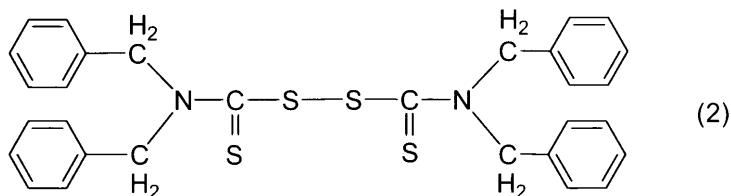


10

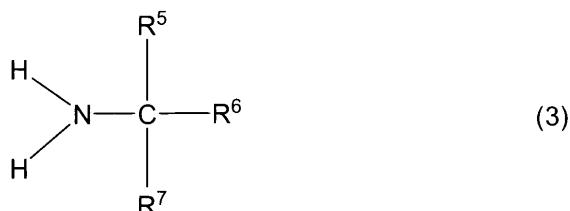
(式(1)において、R¹ ~ R⁴ はアルキル基を示し、X¹ ~ X⁴ は酸素原子もしくは硫黄原子を表す。)

(C) 硫黄換算で 20 ~ 500 ppm の、下記式(2)で示されるテトラベンジルチウラムジスルフィドと、

【化2】



(D) 0.05 ~ 3.0 質量% の、下記式(3)又は式(4)で示されるアミンと、
【化3】



(式(3)において、R⁵ ~ R⁷は、それぞれ独立に、水素、又は、炭素数1~23の「アルキル基、アリール基若しくはアルキルアリール基」を示す。)

【化4】



(式(4)において、R⁸及びR⁹は、それぞれ独立に、水素、又は、炭素数1~23の「アルキル基、アリール基若しくはアルキルアリール基」を示す。)
を含有する潤滑油組成物。

【請求項2】

金属系清浄剤、無灰分散剤、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、防錆剤、金属不活性化剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤及び消泡剤からなる群から選択される少なくとも1種を含有する請求項1に記載の潤滑油組成物。

30

【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。詳しくは摩擦低減効果に優れ、省燃費効果に優れた潤滑油組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、地球温暖化などの環境問題への取り組みが盛んに行われているが、エンジン油(潤滑油組成物)に対しても燃費低減効果が求められてきている。例えば、有機モリブデン化合物が配合されることによって境界潤滑領域における摩擦係数が低減された、低粘度潤滑油組成物が見出されている(例えば、特許文献1を参照)。潤滑油組成物の摩擦係数が低減されることにより、エンジンの省燃費効果が発現される。また、有機モリブデン化合物が配合されることにより境界潤滑領域における摩擦係数が低減され、更に、特定のエステル系潤滑油基油が配合されることにより流体潤滑領域においても省燃費効果を発現する低粘度潤滑油組成物が見出されている(例えば、特許文献2を参照)。

40

【0003】

更に、特定の酸化防止剤を組み合わせて配合することにより、有機モリブデン化合物を配合しなくても優れた省燃費効果を発現することができる、低粘度潤滑油組成物が見出されている(例えば、特許文献3を参照)。また、省燃費油として販売されている市販の工

50

ンジン油としては、例えば、S A E 粘度グレード 5 W - 3 0 、 5 W - 2 0 及び 0 W - 2 0 のような低粘度油、有機モリブデン化合物を配合した低粘度油、等を挙げることができる。

【 0 0 0 4 】

これらの他にも、有機モリブデン化合物が含有されるとともに、硫黄分が供給されるように配合された潤滑油組成物が開示されている（例えば、特許文献 4 ~ 6 を参照）。また、モリブデン化合物及びジチオカ - バメイト（チオカルバモイル化合物）を含有する潤滑油組成物が開示されている（例えば、特許文献 7 , 8 を参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【 0 0 0 5 】

- 【特許文献 1 】特開 2 0 0 2 - 3 7 1 2 9 2 号公報
- 【特許文献 2 】特開 2 0 0 5 - 0 4 1 9 9 8 号公報
- 【特許文献 3 】特開 2 0 0 5 - 1 4 6 0 1 0 号公報
- 【特許文献 4 】特開平 0 8 - 2 5 3 7 8 5 号公報
- 【特許文献 5 】特開 2 0 0 4 - 1 4 9 7 6 2 号公報
- 【特許文献 6 】特開平 0 9 - 1 0 4 8 8 8 号公報
- 【特許文献 7 】特開平 1 0 - 1 2 1 0 7 9 号公報
- 【特許文献 8 】特開平 1 0 - 1 3 0 6 8 0 号公報

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

有機モリブデン化合物は、主として、いわゆるジアルキルジチオリン酸モリブデン（以下、M o D T P ということがある）と、いわゆるジアルキルジチオカルバミン酸モリブデン（以下、M o D T C ということがある）と、モリブデンがアミン錯体となった化合物との、3つに分類される。最近では、M o D T P は、リン元素を含むため、ほとんど内燃機関用潤滑油には使用されていない。これはM o D T P を添加したエンジン油を実際のエンジンに使用した場合、微量のエンジン油がオイル上がりやオイル下がりなどによって燃焼室内へ入り、燃料と共に燃焼したときに、M o D T P 由来のリン元素を含む排気ガスが排出され、排気ガスの処理装置や触媒の寿命に悪影響を与えることが懸念されるためである。

30

【 0 0 0 7 】

一方、M o D T C は、リンを含まないため、内燃機関用潤滑油の摩擦調整剤として利用されている。M o D T C は、エンジン内の摺動表面に被膜を形成し、当該被膜は、元素組成比が二硫化モリブデンに近い「二硫化モリブデン化合物」を含むことが知られている。M o D T C は、分子内に硫黄及びモリブデンを含むため、摺動表面で分解し二硫化モリブデン化合物を含む被膜が形成され、この二硫化モリブデン化合物が、摩擦を低減していると考えられる。

【 0 0 0 8 】

M o D T C は、分子内に硫黄及びモリブデンを含むが、モリブデンの量に対して硫黄の量が相対的に少ないため、M o D T C だけでは、二硫化モリブデン化合物を十分に生成させることが容易ではなかった。被膜生成（二硫化モリブデン化合物の生成）活性を、より高めるためには、より多くの硫黄分が必要であった。そのため、外部から硫黄分を供給することが行われていた（例えば、特許文献 4 , 5 及び 6 を参照）。しかし、硫黄分を増やすことは、排気ガスの処理装置の目詰まりや触媒の被毒を加速させるため好ましくはない。できるだけ外部からの硫黄分の供給を少なくして、摩擦低減効果を大きく得ることが必要である。

40

【 0 0 0 9 】

また、同様に、モリブデンがアミン錯体となった化合物は、分子内に硫黄を持たないため、M o D T C 以上に二硫化モリブデン化合物を作り難い。そのため、摩擦低減効果が非

50

常に小さくなっている。したがって、アミン錯体の場合は、必ず硫黄分を外部から供給することが必要であった。

【0010】

本発明は、上述した問題に鑑みてなされたものである。MoDTc及び硫黄化合物の含有量をできるだけ少なくすることにより、排ガス処理装置や触媒への影響を最小限にとどめ、更に、含有量が微量でも、長期にわたって摩擦低減効果に優れた省燃費性の高い、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】

【0011】

上述の課題を解決するため、本発明は、以下の潤滑油組成物を提供する。

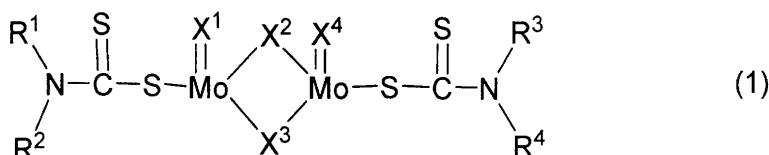
10

【0012】

[1] (A) 100 の動粘度が $1.4 \sim 6 \text{ mm}^2/\text{秒}$ の潤滑油基油と、(B) モリブデン換算で $250 \sim 2000 \text{ ppm}$ の、下記式(1)で示されるジアルキルジチオカルバミン酸モリブデンと、(C) 硫黄換算で $20 \sim 500 \text{ ppm}$ の、下記式(2)で示されるテトラベンジルチウラムジスルフィドと、(D) $0.05 \sim 3.0 \text{ 質量\%}$ の、下記式(3)又は式(4)で示されるアミンとを含有する潤滑油組成物。

【0013】

【化1】

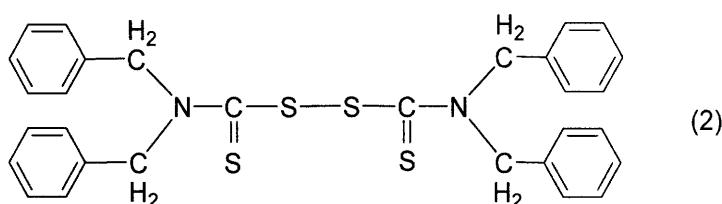


20

(式(1)において、 $R^1 \sim R^4$ はアルキル基を示し、 $X^1 \sim X^4$ は酸素原子又は硫黄原子を表す。)

【0014】

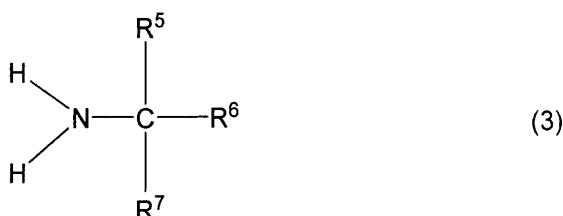
【化2】



30

【0015】

【化3】



40

(式(3)において、 $R^5 \sim R^7$ は、それぞれ独立に、水素、又は、炭素数 $1 \sim 23$ の「アルキル基、アリール基若しくはアルキルアリール基」を示す。)

【0016】

【化4】



(式(4)において、R⁸及びR⁹は、それぞれ独立に、水素、又は、炭素数1～23の「アルキル基、アリール基若しくはアルキルアリール基」を示す。)

【0018】

[2] 金属系清浄剤、無灰分散剤、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、防錆剤、金属不活性化剤、酸化防止剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤及び消泡剤からなる群から選択される少なくとも1種を含有する[1]に記載の潤滑油組成物。

【発明の効果】

【0019】

本発明の潤滑油組成物は、(B)モリブデン換算で250～2000 ppmの、上記式(1)で示されるジアルキルジチオカルバミン酸モリブデンと、(C)硫黄換算で20～500 ppmの、上記式(2)で示されるテトラベンジルチウラムジスルフィドと、(D)0.05～3.0質量%の、上記式(3)又は式(4)で示されるアミンとを含有するため、ジアルキルジチオカルバミン酸モリブデンからモリブデンが供給されるとともに、テトラベンジルチウラムジスルフィドの分解により硫黄分が供給されて、エンジン内の摺動表面に、二硫化モリブデン化合物による被膜を形成することが可能となる。更に、テトラベンジルチウラムジスルフィドは、熱分解温度が高いため、エンジン内でも少しずつしか分解せずに潤滑油組成物内に長期間滞留する。これにより、長期間に亘り、潤滑油組成物内の硫黄の消失を防止することができ、持続的に二硫化モリブデン化合物による被膜を形成することができる。そして、それにより、優れた摩擦低減効果及び優れた省燃費効果を発揮することができる。更に、本発明の潤滑油組成物は、(D)0.05～3.0質量%の、上記式(3)又は式(4)で示されるアミンを含有するため、潤滑油基油に溶解し難いテトラベンジルチウラムジスルフィドが、潤滑油基油に容易に溶解し易くなる。これにより、(C)硫黄換算で20～500 ppmの、上記式(2)で示されるテトラベンジルチウラムジスルフィドの上記機能が効果的に発揮される。

【発明を実施するための形態】

【0020】

次に本発明を実施するための形態を詳細に説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。

【0021】

(1) 潤滑油組成物：

本発明の潤滑油組成物の一の実施形態は、(A)100の動粘度が1.4～6 mm²/秒の潤滑油基油(以下、「(A)成分」ということがある)と、(B)モリブデン換算で250～2000 ppmの、下記式(1)で示されるジアルキルジチオカルバミン酸モリブデン(以下、「(B)成分」ということがある)と、(C)硫黄換算で20～500 ppmの、下記式(2)で示されるテトラベンジルチウラムジスルフィド(以下、「(C)成分」ということがある)と、(D)0.05～3.0質量%の、下記式(3)又は式(4)で示されるアミン(以下、「(D)成分」ということがある)とを含有する潤滑油組成物である。尚、単位「ppm」は、質量基準である。

【0022】

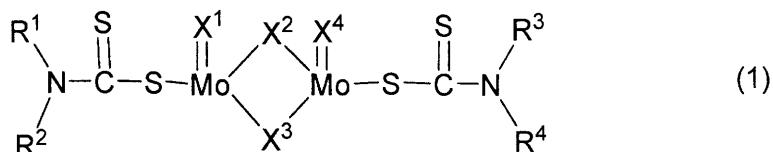
10

20

30

40

【化5】

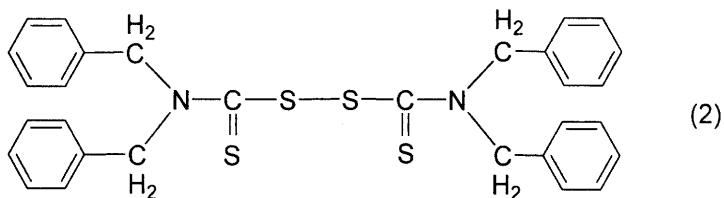


(式(1)において、R¹～R⁴はアルキル基を示し、X¹～X⁴は酸素原子もしくは硫黄原子を表す。)

【0023】

【化6】

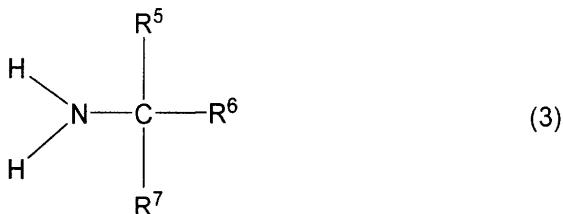
10



【0024】

【化7】

20



(式(3)において、R⁵～R⁷は、それぞれ独立に、水素、又は、炭素数1～23の「アルキル基、アリール基もしくはアルキルアリール基」を示す。)

【0025】

【化8】

30



(式(4)において、R⁸及びR⁹は、それぞれ独立に、水素、又は、炭素数1～23の「アルキル基、アリール基もしくはアルキルアリール基」を示す。)

【0026】

このように、本実施形態の潤滑油組成物は、(B)成分と(C)成分とを含有するため、ジアルキルジチオカルバミン酸モリブデンからモリブデンが供給されるとともに、テトラベンジルチウラムジスルフィドの分解により硫黄分が供給されて、エンジン内の摺動表面に、二硫化モリブデン化合物による被膜を形成することが可能となる。更に、テトラベンジルチウラムジスルフィドは、熱分解温度が高いため、エンジン内でも少しづつしか分解せずに潤滑油組成物内に長期間滞留する。これにより、長期間に亘り、潤滑油組成物内の硫黄の消失を防止することができ、持続的に二硫化モリブデン化合物による被膜を形成することができる。そして、それにより、優れた摩擦低減効果及び優れた省燃費効果を発揮することができる。更に、本発明の潤滑油組成物は、(D)成分を含有するため、潤滑油基油に溶解し難いテトラベンジルチウラムジスルフィドが、潤滑油基油に容易に溶解し易くなる。これにより、(C)成分の上記機能が効果的に発揮される。

【0027】

40

50

(1 - 1) (A) 成分 :

(A) 成分は、100 の動粘度が $1.4 \sim 6 \text{ mm}^2/\text{秒}$ の潤滑油基油であり、100 の動粘度は、 $1.4 \sim 5.0 \text{ mm}^2/\text{秒}$ が好ましく、 $1.4 \sim 3.5 \text{ mm}^2/\text{秒}$ が更に好ましい。100 の動粘度が $1.4 \text{ mm}^2/\text{秒}$ より低いと、高温運転時での蒸発損失量が多くなるため好ましくない。100 の動粘度が $6 \text{ mm}^2/\text{秒}$ より高いと、省燃費効果が低減するため好ましくない。動粘度は、JIS K 2283 に準拠する方法で測定した値である。

【0028】

(A) 成分は、(A1) 100 の動粘度が $1.4 \sim 6 \text{ mm}^2/\text{秒}$ の混合鉱油基油（以下、「(A1) 成分」ということがある）、(A2) 100 の動粘度が $2 \sim 8 \text{ mm}^2/\text{秒}$ のポリアルファオレフィン、アルファオレフィンオリゴマー又はそれらの混合物（以下、「(A2) 成分」ということがある）、(A3) 100 の動粘度が $1.4 \sim 12 \text{ mm}^2/\text{秒}$ のヒンダードエステル、ジエステル又はそれらの混合物（以下、「(A3) 成分」ということがある）、及び(A4) 100 の動粘度が $7 \sim 50 \text{ mm}^2/\text{秒}$ の潤滑油基油（以下、「(A4) 成分」ということがある）からなる群から選択される少なくとも1種を含有するものであることが好ましい。ポリアルファオレフィン及びアルファオレフィンオリゴマーは、それぞれ、1種単独であってもよいし、複数種が混合されたものであってもよい。

【0029】

本実施形態の潤滑油組成物で使用される潤滑油基油（(A) 成分）は、以下の基油（(A1) ~ (A4)）を、単独で、又は必要に応じて混合して使用することが好ましい。

【0030】

(1 - 1 - 1) (A1) 成分 :

上記のように、(A1) 成分は、100 の動粘度が $1.4 \sim 6 \text{ mm}^2/\text{秒}$ の混合鉱油基油である。具体的には、グループ2の基油、グループ3の基油、又は、グループ2の基油とグループ3の基油との混合基油であることが好ましい。ここで、「グループ2」及び「グループ3」は、API（米国石油協会）によって規定された基油の分類である。

【0031】

グループ2の基油としては、例えば、原油を減圧蒸留して得られる潤滑油留分に対して、水素化分解、脱ろう等の精製手段を適宜組合せて適用することにより得られたパラフィン系鉱油を挙げることができる。また、ガルフ社法などの水素化精製法により精製されたグループ2の基油は、全硫黄分が 10 ppm 未満であるとともに芳香族分が5%以下であり、本実施形態の潤滑油組成物に配合される基油として好適に用いることができる。グループ2の基油は、粘度指数が「100以上、120未満」であることが好ましく、「105以上、120未満」であることが更に好ましい。また、グループ2の基油は、全硫黄分が 300 ppm 未満であることが好ましく、 100 ppm 未満であることが更に好ましく、「 10 ppm 未満であることが特に好ましい。また、グループ2の基油は、全窒素分が 10 ppm 未満であることが好ましく、「 1 ppm 未満であることが更に好ましい。また、グループ2の基油は、アニリン点が $80 \sim 150$ であることが好ましく、「 $100 \sim 135$ であることが更に好ましい。硫黄分は、放射線式励起法（ASTM D 4294 準拠、JIS K 2541-4）を用いて測定した値である。また、窒素分は、JIS K 2609（原油及び原油製品 - 窒素分試験方法）の化学発光法により測定した値である。

【0032】

グループ3の基油としては、「原油を減圧蒸留して得られる潤滑油留分に対して、高度水素化精製手段を適用することにより得られたパラフィン系鉱油」、「天然ガスの液体燃料化技術であるフィッシャートロップッシュ法により合成されたGTL（ガストウリキッド）ワックス、又は、更に脱ろうプロセスを経由して生成されるワックス」が、「溶剤脱ろう後に、更にイソパラフィンに変換して脱ろうするプロセスであるイソデワックス（ISODEWAX）プロセスにより、精製された基油」、「モービルワックス（WAX）異性化プロセスにより精製された基油」等を挙げることができる。グループ3の

10

20

30

40

50

基油の粘度指数は 120 以上であり、120～150 であることが好ましい。また、グループ3の基油の全硫黄分は、100 ppm未満であることが好ましく、10 ppm未満であることが更に好ましい。また、グループ3の基油の全窒素分は、10 ppm未満であることが好ましく、1 ppm未満であることが更に好ましい。さらに、グループ3の基油のアニリン点は、80～150 であることが好ましく、110～135 であることが更に好ましい。

【0033】

(1-1-2) (A2) 成分；

(A2) 成分は、100 の動粘度が $2 \sim 8 \text{ mm}^2/\text{秒}$ の基油であり、ポリアルファオレフィン(ポリ - - オレフィン)、アルファオレフィンオリゴマー(- オレフィンオリゴマー)、又はそれら(ポリアルファオレフィン及びアルファオレフィンオリゴマー)の混合物である。ポリアルファオレフィンは、各種アルファオレフィン(モノマー)の重合物である。また、ポリアルファオレフィンは、複数種の「アルファオレフィン(モノマー)の重合物」を混合した混合物であってもよい。また、アルファオレフィンオリゴマーは、各種アルファオレフィン(モノマー)のオリゴマーであり、水素化されたアルファオレフィン(モノマー)のオリゴマーも含まれる。また、アルファオレフィンオリゴマーは、複数種の「アルファオレフィン(モノマー)のオリゴマー」を混合した混合物であってもよいし、複数種の「水素化されたアルファオレフィン(モノマー)のオリゴマー」を混合した混合物であってもよい。また、アルファオレフィンオリゴマーは、「アルファオレフィン(モノマー)のオリゴマー」と「水素化されたアルファオレフィン(モノマー)のオリゴマー」との混合物であってもよい。10

【0034】

アルファオレフィン(モノマー)としては、特に限定されないが、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、炭素数 5 以上のアルファオレフィンなどが挙げられる。ポリアルファオレフィン、又はアルファオレフィンオリゴマーの製造にあたっては、上記アルファオレフィン(モノマー)の 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせて用いてもよい。上記ポリアルファオレフィンは、1 種のアルファオレフィンを単独重合して製造してもよいし、2 種以上のアルファオレフィンを共重合させて製造してもよい。つまり、上記ポリアルファオレフィンは、1 種のアルファオレフィン(モノマー)の単独重合体(ホモポリマー)であってもよいし、2 種以上のアルファオレフィンの共重合体(コポリマー)20 であってもよい。

【0035】

(1-1-3) (A3) 成分；

(A3) 成分は、100 の動粘度が $1.4 \sim 12 \text{ mm}^2/\text{秒}$ の基油であり、ヒンダードエステル、ジエステル又はそれら(ヒンダードエステル及びジエステル)の混合物である。

【0036】

ヒンダードエステルは、ヒンダードアルコールと脂肪酸とのエステルである。

【0037】

ヒンダードアルコールは、分子中に第 4 級炭素原子を含むネオペンチル基を有する多価アルコールであり、炭素数 5～30 のものが好ましい。また、ヒンダードアルコールは、炭素数 5～20 であることが更に好ましく、炭素数 10～20 であることが特に好ましい。40

【0038】

ヒンダードアルコールとしては、ネオペンチルグリコール、2,2-ジエチルプロパン-1,3ジオール、2,2-ジブチルプロパン-1,3ジオール、2-メチル-2-プロピルプロパン-1,3ジオール、2-エチル-2-ブチルプロパン-1,3ジオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、トリトリメチロールプロパン、テトラトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、テトラペンタエリスリトール、ペンタペンタ50

エリスリトール等を挙げることができる。そして、ヒンダードエステルを形成するヒンダードアルコールとしては、これらの中の1種であってもよいし、2種以上であってもよい。また、ヒンダードアルコールは高粘度であることが好ましく、具体的には、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール等であることが好ましい。

【0039】

脂肪酸としては、炭素数4～20の直鎖状または分岐状の脂肪酸が好ましい。また、脂肪酸は、炭素数4～12であることが更に好ましく、炭素数5～9であることが特に好ましい。直鎖状脂肪酸としては、例えば、n-ブタン酸、n-ペンタン酸、n-ヘキサン酸、n-ヘプタン酸、n-オクタン酸、n-ノナン酸、n-デカン酸、n-ウンデカン酸、n-ドデカン酸、n-トリデカン酸、n-テトラデカン酸、n-ペンタデカン酸、n-ヘキサデカン酸、n-ヘptaデカン酸、n-オクタデカン酸等が挙げられる。そして、ヒンダードエステルを形成する直鎖状脂肪酸としては、これらの中の1種であってもよいし、2種以上であってもよい。また、分岐状脂肪酸としては、例えば、2-メチルプロパン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、2,2-ジメチルプロパン酸、2-エチルブタン酸、2,2-ジメチルブタン酸、2,3-ジメチルブタン酸、2-エチルペンタン酸、2,2-ジメチルペンタン酸、2-エチル-2-メチルブタン酸、3-メチルヘキサン酸、2-メチルヘプタン酸、2-エチルヘキサン酸、2-プロピルペンタン酸、2,2-ジメチルヘキサン酸、2-エチル-2-メチルペンタン酸、2-メチルオクタン酸、2,2-ジメチルヘプタン酸、2-エチルヘプタン酸、2-メチルノナン酸、2,2-ジメチルオクタン酸、2-エチルオクタン酸、2-メチルノナン酸、2,2-ジメチルノナン酸、炭素数11以上の分岐状脂肪酸等が挙げられる。そして、ヒンダードエステルを形成する分岐状脂肪酸としては、これらの中の1種であってもよいし、2種以上であってもよい。

【0040】

また、ヒンダードエステルを形成する脂肪酸として、2種以上が使用されている場合には、ヒンダードエステルを構成する「脂肪酸由来の炭化水素基」の炭素数の平均値（「脂肪酸由来の炭化水素基」の炭素数（モル数）を、ヒンダードエステルの数（モル数）で除した値）が4～8になるように、炭素数4未満の脂肪酸（例えば、n-プロパン酸等）が用いられてもよい。

【0041】

ヒンダードエステルは、従来の製造方法で製造することができる。例えば、(a)ヒンダードアルコールと脂肪酸とを、無触媒又は酸性触媒の存在下において、脱水縮合することにより直接エステル化する方法を挙げることができる。また、(b)脂肪酸塩化物を調製し、得られた脂肪酸塩化物とヒンダードアルコールとを反応させる方法を挙げができる。更に、(c)低級アルコールと脂肪酸とのエステルと、ヒンダードアルコールとのエステル交換反応により製造する方法を挙げができる。具体的には炭素数5～30のヒンダードアルコールと炭素数4～20の脂肪酸とを用いて、上記(a)～(c)のいずれかの方法で、ヒンダードエステルを製造することが好ましい。

【0042】

ジエステルとしては、ジカルボン酸のジエステル、2価アルコールのジエステル等を挙げができる。これらの中でも、ジカルボン酸のジエステルが好ましい。ジエステルとしては、1種のジエステルを単独で使用しても良いし、2種以上のジエステルを組み合わせて（混合して）使用してもよい。

【0043】

ジカルボン酸のジエステルとしては、脂肪族ジカルボン酸と1価のアルコールとのジエステルが好ましい。また、2価アルコールのジエステルとしては、脂肪族モノカルボン酸と2価アルコールとのジエステルが好ましい。

【0044】

脂肪族ジカルボン酸としては、マロン酸、メチルマロン酸、ジメチルマロン酸、エチルマロン酸、ジエチルマロン酸、グルタル酸、ジメチルグルタル酸、ジエチルグルタル酸、

10

20

30

40

50

ジ - n - プロピルグルタル酸、ジイソプロピルグルタル酸、ジブチルグルタル酸、アジピン酸、ジメチルアジピン酸、ジエチルアジピン酸、ジプロピルアジピン酸、ジブチルアジピン酸、コハク酸、メチルコハク酸、ジメチルコハク酸、エチルコハク酸、ジエチルコハク酸、ジブロピルコハク酸、ジブチルコハク酸、ピメリン酸、テトラメチルコハク酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ブラシル酸等を挙げができる。

【0045】

1価のアルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、2 - エチルヘキサノール、ノナノール、デカノール、イソデカノール、ウンデカノール、ドデカノール、トリデカノール、テトラデカノール、ペンタデカノール等を挙げができる。尚、ジカルボン酸分子中の2つのカルボン酸とエステルを形成する1価のアルコールは、同一種類であってもよいし、異なる種類であってもよい。

【0046】

脂肪族モノカルボン酸としては、酢酸、n - プロピオン酸、n - 酪酸、イソ酪酸、n - バレリン酸、n - ヘキサン酸、-メチルヘキサン酸、-エチルバレリン酸、イソオクチル酸、ペラルゴン酸、n - デカン酸、イソデカン酸、イソトリデカン酸、イソヘキサデカン酸等を挙げができる。

【0047】

2価アルコールとしては、エチレンギリコール、プロピレンギリコール、ブチレンギリコール、2 - ブチル - 2 - エチルプロパンジオール、2 , 4 - ジエチル - ペンタンジオール等を挙げができる。

【0048】

ジエステルは、分子全体の炭素数が20 ~ 42であることが好ましく、分子内の炭素数が22 ~ 30であることが更に好ましく、分子内の炭素数が22 ~ 28であることが特に好ましい。さらには、炭素数3 ~ 18のカルボン酸と炭素数5 ~ 20のアルコールの組み合わせからなるジエステルが好ましい。なお、カルボン酸とアルコールのエステル化は、公知の方法により行うことができる。

【0049】

(1 - 1 - 4) (A4) 成分；

(A4) 成分は、100 の動粘度が7 ~ 50 mm² / 秒の潤滑油基油である。そして、(A4) 成分は、API (米国石油協会) 規定の基油分類において、グループ1、グループ2、グループ3又はグループ4に該当する潤滑油基油であることが好ましい。また、これら (グループ1 ~ 4) の中の2 ~ 4種の混合物であってもよい。(A4) 成分は、粘度調整、添加剤の溶解補助等の目的で、潤滑油組成物に含有されるもので、ASTM D 3238で規定される% C_A が少なくとも2.0以上、好ましくは3.0以上、更に好ましくは3.5以上である。

【0050】

(A4) 成分としては、具体的には、パラフィン系鉱油、ライトストック等を挙げることができる。

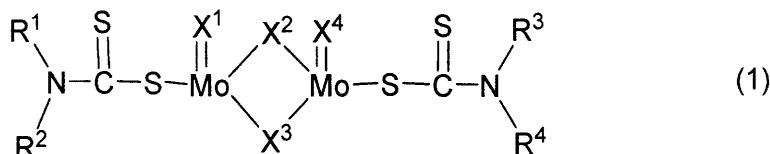
【0051】

(1 - 2) (B) 成分：

(B) 成分は、下記式(1)で示されるジアルキルジチオカルバミン酸モリブデンである。

【0052】

【化9】



(式(1)において、R¹～R⁴はアルキル基を示し、X¹～X⁴は酸素原子もしくは硫黄原子を表す。)

【0053】

10

ジアルキルジチオカルバミン酸モリブデンは、モリブデンの元素分析値が9.5～10.5質量%であり、硫黄の元素分析値が7.0～14.0質量%であることが好ましい。

【0054】

(B)成分は、本実施形態の潤滑油組成物中に、モリブデン換算で250～2000ppm含有されており、300～1800ppm含有されていることが好ましく、350～1600ppm含有されていることが更に好ましい。250ppmより少ないと、二硫化モリブデン化合物の皮膜生成量が少なくなるため、摩擦低減効果及び省燃費効果が低下するため好ましくない。2000ppmより多いと、非鉄金属を腐食させるため好ましくない。また、高価なモリブデンを無駄に使用することになり、省資源化、低コスト化という観点からも好ましくない。尚、潤滑油組成物中の(B)成分の含有量は、ICP(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer)の分析装置を用いて元素分析を行うことにより(以下、「ICPの方法で」ということがある。)測定することができる。また、潤滑油組成物中のモリブデン量についても、ICPの方法で測定することができる。

20

【0055】

上記式(1)で示されるジアルキルジチオカルバミン酸モリブデンに含有されるアルキル基R¹、R²、R³及びR⁴は、それぞれ独立に、炭素数2～30の親油基であって、これら4つの親油基のうち、少なくとも1つが第2級親油基であることが好ましい。

【0056】

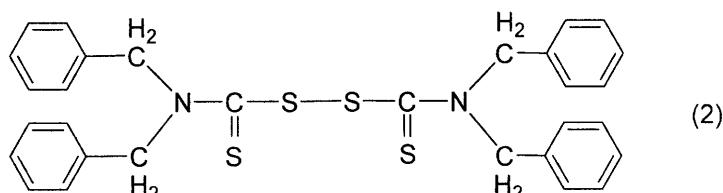
30

(1-3)(C)成分：

(C)成分は、下記式(2)で示されるテトラベンジルチウラムジスルフィドである。

【0057】

【化10】



【0058】

40

テトラベンジルチウラムジスルフィドは、硫黄の元素分析値が23.5±1.0質量%であり、窒素の元素分析値が5.1±0.5質量%であることが好ましい。

【0059】

(C)成分は、本実施形態の潤滑油組成物中に、硫黄換算で20～500ppm含有されており、50～350ppm含有されていることが好ましく、80～350ppm含有されていることが更に好ましく、150～350ppm含有されていることが特に好ましい。20ppmより少ないと、(B)成分からの硫黄の供給量が少なくなるため、二硫化モリブデン化合物の皮膜生成量が少くなり、摩擦低減効果及び省燃費効果が低下するため好ましくない。500ppmより多いと、(B)成分からの硫黄の供給量が多くなりすぎ、エンジンから排出される排気ガス中の硫黄量が増加し、エンジンの排気ガスを浄化す

50

るための触媒が当該硫黄により被毒するため好ましくない。尚、潤滑油組成物中の(C)成分の含有量は、放射線式励起法(ASTM D 4294 準拠、JIS K 2541-4)を用いて測定することができる。

【0060】

(C)成分は、テトラアルキルチウラムジスルフィドと比較して蒸気圧が低いため、使用量が少量であっても、エンジン内で揮発し難く、確実に硫黄分を摺動表面に供給することができる。これにより、摺動表面に、二硫化モリブデン化合物の被膜を形成することを促進し、当該被膜を維持することができる。また、(C)成分の使用量を少なくすることができます。硫黄による、排気ガス浄化用触媒の被毒を抑制することができる。尚、蒸気圧が高いものは、エンジン内で揮発し、無くなってしまうため、摺動表面で二硫化モリブデン化合物の被膜を形成し難いため好ましくない。10

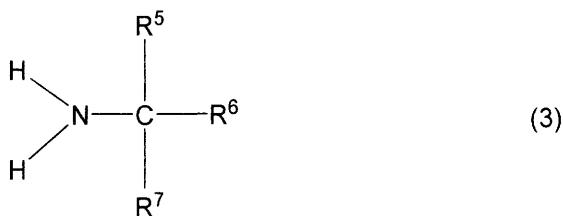
【0061】

(1-4)(D)成分：

(D)成分は、下記式(3)又は式(4)で示されるアミンである。下記式(3)で示されるアミンは、第1級アミンであり、下記式(4)で示されるアミンは、第2級アミンである。つまり、(D)成分には、第3級アミンは、含まれない。これは、第3級アミンは、テトラベンジルチウラムジスルフィドを溶解し難いためである。尚、テトラベンジルチウラムジスルフィドの基油に対する溶解性という観点からは、第1級アミンのほうが、第2級アミンよりもテトラベンジルチウラムジスルフィドを溶解させやすくするため好ましい。また、(D)成分は、式(3)で示される第1級アミンの混合物、式(4)で示され第2級アミンの混合物、又は、「式(3)で示される第1級アミン及び式(4)で示される第2級アミン」の混合物であってもよい。20

【0062】

【化11】



30

(式(3)において、R⁵～R⁷は、それぞれ独立に、水素、又は、炭素数1～23の「アルキル基、アリール基若しくはアルキルアリール基」を示す。また、R⁵～R⁷の中の少なくとも一つが、炭素数7～23の「アルキル基、アリール基又はアルキルアリール基」であることが好ましい。)

【0063】

【化12】



40

(式(4)において、R⁸及びR⁹は、それぞれ独立に、水素、又は、炭素数1～23の「アルキル基、アリール基若しくはアルキルアリール基」を示す。また、R⁸及びR⁹の中の少なくとも一つが、炭素数7～23の「アルキル基、アリール基又はアルキルアリール基」であることが好ましい。)

【0064】

本実施形態の潤滑油組成物は、(D)成分を0.05～3.0質量%含有し、0.05～2.0質量%含有することが好ましく、0.05～1.0質量%含有することが更に好ましい。0.05質量%より少ないと、「テトラベンジルチウラムジスルフィド((C))

50

成分)の潤滑油組成物に対する溶解性」を向上させる効果が低下することがある。3.0質量%より多いと、摩耗防止剤としてジアルキルジチオリン酸亜鉛を使用していた場合に、当該ジアルキルジチオリン酸亜鉛による摩耗防止効果が低下することがある。

【0065】

アミン((D)成分)は、20~25の室温で、液体状であることが好ましい。

【0066】

(D)成分を含有することにより、テトラベンジルチウラムジスルフィドの潤滑油組成物に対する溶解性を向上させることができる。これにより、テトラベンジルチウラムジスルフィドを潤滑油組成物に均一に分散(溶解)させることができ、効果的に二硫化モリブデン化合物による皮膜を形成することが可能になる。

10

【0067】

本実施形態の潤滑油組成物には、耐摩耗性を向上させるために、摩耗防止剤であるジアルキルジチオリン酸亜鉛を含有することが好ましい。一方、本実施の形態の潤滑油組成物に含有される(D)成分は、上記のように、式(3)で示される第1級アミン、又は、式(4)で示され第2級アミンである。このように、潤滑油組成物中に、ジアルキルジチオリン酸亜鉛とアミンとが含有されると、アミンによって、ジアルキルジチオリン酸亜鉛による摩耗防止効果が低下することがある。そのため、「ジアルキルジチオリン酸亜鉛による摩耗防止効果」を低下させないようにするという観点からは、「(D)成分」は、窒素原子に結合している置換基の立体障害が大きいほうが好ましい。

【0068】

そのため、(D)成分は、上記式(3)で示される第1級アミンの場合、窒素原子に結合している置換基が第3級アルキル基であることが好ましい。また、(D)成分が、上記式(3)で示される第1級アミンの場合、R⁵~R⁷の少なくとも1つが炭素数7~23のアルキル基、アリール基又はアルキルアリール基であることも好ましい。また、R⁵~R⁷の中の2つが、アルキル基、アリール基又はアルキルアリール基であることも好ましい。また、(D)成分は、テトラベンジルチウラムジスルフィドの溶解性を高め、ジアルキルジチオリン酸亜鉛の耐摩耗性を低減させず、摩擦低減効果を高めるために、「窒素原子に結合している置換基が第3級アルキル基」の第1級アミン(第3級アルキル結合第1級アミン)と、「R⁵~R⁷の少なくとも1つがアリール基又はアルキルアリール基である」第1級アミン(アリール結合第1級アミン)との混合物であることが好ましい。

20

【0069】

また、(D)成分は、上記式(4)で示される第2級アミンの場合、R⁸及びR⁹の中の少なくとも1つが第3級アルキル基、アリール基又はアルキルアリール基であることが好ましい。また、R⁸及びR⁹の両方が、第3級アルキル基、アリール基又はアルキルアリール基であることも好ましい。また、(D)成分は、テトラベンジルチウラムジスルフィドの溶解性を高め、ジアルキルジチオリン酸亜鉛の耐摩耗性を低減させず、摩擦低減効果を高めるために、「R⁸及びR⁹の中の少なくとも1つが第3級アルキル基であって、アリール基及びアリールアルキル基を有さない」第2級アミン(第3級アルキル結合第2級アミン)と、「R⁸およびR⁹の中の少なくとも1つがアリール基又はアリールアルキル基である」第2級アミン(アリール結合第2級アミン)との混合物であることが好ましい。

30

【0070】

また、(D)成分は、テトラベンジルチウラムジスルフィドの溶解性を高め、ジアルキルジチオリン酸亜鉛の耐摩耗性を低減させず、摩擦低減効果を高めるために、上記第3級アルキル結合第1級アミンと上記アリール結合第2級アミンとの混合物であることも好ましく、上記第3級アルキル結合第2級アミンと上記アリール結合第1級アミンとの混合物であることも好ましい。

40

【0071】

(D)成分の具体例としては、ROHM AND HAAS JAPAN K.K.(ローム・アンド・ハース・ジャパン)社が販売している「Primene(商標)Am

50

i n e s シリーズ」のアミン（例えば、PRIMENE 81-R（商標）、PRIME N E JM-T（商標））、ジャパンケムテック社が販売しているジトリデシルアミン等を挙げることができる。尚、PRIMENE 81-R（商標）は、第3級アルキル第1級アミンの混合物であり、窒素原子に結合しているアルキル基の炭素数は12～14個である。また、PRIMENE JM-T（商標）は、第3級アルキル第1級アミンの混合物であり、窒素原子に結合しているアルキル基の炭素数は18～22個である。

【0072】

(1-5) その他の添加剤：

本実施形態の潤滑油組成物は、必要に応じて、その他の添加剤として、金属系清浄剤、無灰分散剤、摩耗防止剤（ジアルキルジチオリン酸亜鉛）、防錆剤、金属不活性化剤、酸化防止剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤及び消泡剤からなる群から選択される少なくとも1種を含有することが好ましい。更に、本実施形態の潤滑油組成物は、その他の添加剤として、抗乳化剤、ゴム膨潤剤及び摩擦調整剤からなる群から選択される少なくとも1種を含有してもよい。上記各種その他の添加剤は、単独で配合されていてもよいし、複数種類が混合されて配合されていてもよい。これらのなかでも、潤滑油組成物の耐摩耗性を向上させるために、少なくとも、摩耗防止剤であるジアルキルジチオリン酸亜鉛を含有することが好ましい。

【0073】

(1-5-1) 金属系清浄剤：

金属系清浄剤としては、アルカリ土類金属スルホネート、アルカリ土類金属フェネート及びアルカリ土類金属サリシレートから選択される少なくとも1種のアルカリ土類金属清浄剤が好ましい。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、金属含有量が1.0～20質量%のものを用いることが好ましく、金属含有量が2.0～16質量%のものを用いることが更に好ましい。

【0074】

金属系清浄剤（アルカリ土類金属清浄剤）の塩基価は、特に限定されないが、500mg KOH/g以下が好ましく、150～450mg KOH/gが更に好ましい。ここで、塩基価は、JIS K 2501の「石油製品及び潤滑油 - 中和価試験方法」の「9.」（過塩素酸法）に準拠して測定される塩基価を意味する。潤滑油組成物中の金属系清浄剤の含有量は、特に限定されないが、潤滑油組成物全体に対して、0.1～10質量%であることが好ましく、0.5～8質量%であることが更に好ましく、1～5質量%であることが特に好ましい。10質量%を超えると、排気ガスの後処理装置、特にDPF (Diesel Particulate Filter) の目詰まりを早期に起こす原因になり、好ましくない。

【0075】

(1-5-2) 無灰分散剤：

無灰分散剤としては、一般に潤滑油組成物に用いられる任意の無灰分散剤を使用することができる。例えば、炭素数40～400の「直鎖状又は分枝状」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「モノコハク酸イミド又はビスコハク酸イミド」、炭素数40～400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個有するベンジルアミン、炭素数40～400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個有するポリアミン、これらの化合物の「ホウ素化合物、カルボン酸、リン酸等」による変成品、等を挙げることができる。使用に際しては、これらの中から任意に選ばれる1種類又は2種類以上を配合することができる。特に、無灰分散剤としては、ビスタイプのポリブテニルコハク酸イミド、ビスタイプのポリブテニルコハク酸イミドの誘導体、又は、これらの混合物が好ましい。

【0076】

無灰分散剤の分子内に有する「アルキル基又はアルケニル基」の重量平均分子量は、1000以上であることが好ましく、2000以上であることが更に好ましく、2500以上であることが特に好ましく、3000以上であることが最も好ましい。重量平均分子量

10

20

30

40

50

が 1000 未満では、非極性基であるポリブテニル基の分子量が小さいためスラッジの分散性に劣り、また、酸化劣化の活性点となる恐れのある極性基であるアミン部分が相対的に多くなって酸化安定性に劣る可能性がある。このような観点から、無灰分散剤に含まれる窒素含有量は、3 質量% 以下であることが好ましく、2 質量% 以下であることが更に好ましく、1 質量% 以下であることが特に好ましい。また、無灰分散剤に含まれる窒素含有量は、0.1 質量% 以上であることが好ましく、0.5 質量% 以上であることが更に好ましい。一方、低温粘度特性の悪化を防止する観点から、分子内に有する「アルキル基又はアルケニル基」の重量平均分子量は、600 以下であることが好ましく、500 以下であることが更に好ましい。この分散剤が分子内に有する「アルキル基又はアルケニル基」の重量平均分子量は、モノタイプ、ビスタイプに関わらず上記の範囲内にあることが好ましい。10

【0077】

本実施形態の潤滑油組成物中の無灰分散剤の含有量は、窒素元素換算で、潤滑油組成物全体に対して 0.005 質量% 以上であることが好ましく、0.01 質量% 以上であることが更に好ましく、0.05 質量% 以上であることが特に好ましい。また、無灰分散剤の含有量は、窒素元素換算で、潤滑油組成物全体に対して 0.3 質量% 以下であることが好ましく、0.2 質量% 以下であることが更に好ましく、0.15 質量% 以下であることが特に好ましい。無灰分散剤の含有量が 0.005 質量% 未満の場合は、十分な清浄性効果が発揮できないことがある。また、無灰分散剤の含有量が 0.3 質量% を超える場合は、低温粘度特性及び抗乳化性が悪化することがある。尚、本実施形態の潤滑油組成物は、重量平均分子量 8500 以下のコハク酸イミド系無灰分散剤を含有することが好ましい。これにより、十分なスラッジ分散性を発揮し、低温粘度特性に優れたものとなる。20

【0078】

また、ホウ素化合物で変性された無灰分散剤を用いる場合、当該無灰分散剤の含有量は、ホウ素元素換算で、潤滑油組成物全体に対して 0.005 質量% 以上であることが好ましく、0.01 質量% 以上であることが更に好ましく、0.02 質量% 以上であることが特に好ましい。また、当該無灰分散剤の含有量は、ホウ素元素換算で、潤滑油組成物全体に対して 0.2 質量% 以下であることが好ましく、0.1 質量% 以下であることが更に好ましい。ホウ素化合物で変性された無灰分散剤の含有量が 0.005 質量% より少ないと、十分な清浄性効果が発揮できないことがある。また、ホウ素化合物で変性された無灰分散剤の含有量が 0.2 質量% を超える場合は、低温粘度特性及び抗乳化性が悪化することがある。30

【0079】

(1-5-3) 摩耗防止剤(ジアルキルジチオリン酸亜鉛)；

摩耗防止剤であるジアルキルジチオリン酸亜鉛としては、ジイソブチルジチオリン酸亜鉛やジ 4 - メチル 2 - ペンチルジチオリン酸亜鉛等を挙げることができる。ジアルキルジチオリン酸亜鉛は、摩耗防止剤として機能するとともに、酸化防止剤としても機能するものである。ジアルキルジチオリン酸亜鉛の含有量は、亜鉛換算で潤滑油組成物全体に対して 0.02 ~ 0.15 質量%、好ましくは 0.05 ~ 0.12 質量%、さらに 0.06 ~ 0.10 質量% であることが特に好ましい。40

【0080】

(1-5-4) 防錆剤；

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、スルフォネートの金属塩、スルフォネートのアミン塩、ナフテン酸亜鉛、アルケニルコハク酸エステル、多価アルコールエステル等が挙げられる。

【0081】

(1-5-5) 金属不活性化剤；

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ゾール、トリルトリアゾール、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50

- 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、- (o - カルボキシベンジルチオ) プロピオンニトリル等を挙げることができる。

【 0 0 8 2 】

(1 - 5 6) 酸化防止剤；

酸化防止剤としては、例えば、芳香族アミン化合物であるアルキルジフェニルアミン、アルキルナフチルアミン、フェニル - - ナフチルアミン、アルキルフェニル - - ナフチルアミン等の潤滑油用として一般に使用される公知のアミン系酸化防止剤、又は 4 , 4 ' - メチレンビス (2 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール) 、 4 , 4 ' - ビス (2 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール) 等の公知のフェノール系酸化防止剤をそれぞれ単独もしくは複数組み合わせたもの、又はこれらアミン系酸化防止剤とフェノール系酸化防
止剤を組み合わせたものが挙げられる。

10

【 0 0 8 3 】

(1 - 5 - 7) 粘度指数向上剤；

粘度指数向上剤としては、非分散型粘度指数向上剤、分散型粘度指数向上剤等を挙げることができる。非分散型粘度指数向上剤としては、例えば、ポリメタクリレート、エチレン - プロピレン共重合体、スチレン - ジエン共重合体、ポリイソブチレン、ポリスチレン等のオレフィンポリマー類を挙げることができる。また、分散型粘度指数向上剤としては、上記非分散型粘度指数向上剤を形成するモノマーと、含窒素モノマーとが共重合してなるポリマーを挙げることができる。粘度指数向上剤は、潤滑油組成物の粘度特性を向上させることができるとため好ましい。粘度指数向上剤は、潤滑油組成物全体に対して、 0 . 0 5 ~ 2 0 質量 % 含有することが好ましい。

20

【 0 0 8 4 】

(1 - 5 - 8) 流動点降下剤；

流動点降下剤としては、潤滑油基油の性状に応じて、公知の流動点降下剤を任意に選択することができるが、ポリメタクリレートが好ましい。流動点降下剤として使用するポリメタクリレートの重量平均分子量は、 1 万 ~ 3 0 万が好ましく、 5 万 ~ 2 0 万が更に好ましい。流動点降下剤は、潤滑油組成物の低温流動性を向上させることができるとため好ましい。流動点降下剤は、潤滑油組成物全体に対して、 0 . 0 5 ~ 2 0 質量 % 含有することが好ましい。

30

【 0 0 8 5 】

(1 - 5 - 9) 消泡剤；

消泡剤としては、潤滑油組成物用の消泡剤として通常用いられる任意の化合物が使用可能である。例えば、ポリジメチルシリコサン等のシリコーン系消泡剤、フッ素変性シリコーンであるフルオロシリコーン等のフッ素系消泡剤を挙げることができる。また、これらの中から任意に選ばれた 1 種類又は 2 種類以上の化合物を任意の量で配合して、消泡剤として使用することができる。

【 0 0 8 6 】

(1 - 5 - 1 0) 抗乳化剤；

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を挙げることができる。

40

【 0 0 8 7 】

(1 - 5 - 1 1) ゴム膨潤剤；

ゴム膨潤剤としては、各種アミン化合物、エステル類等を挙げることができる。

【 0 0 8 8 】

(1 - 5 - 1 2) 摩擦調整剤；

摩擦調整剤 (Friction Modifier : FM) としては、「ジアルキルジチオリン酸モリブデン、モリブデンのアミン錯体など」の有機モリブデン化合物、脂肪酸エステル、脂肪酸アミン、脂肪酸アミド、中性リン酸エステル、リン酸エステルのアミン

50

塩、チオリン酸エステル、硫化油脂などを挙げることができる。摩擦調整剤は、主に摩擦を下げるために、潤滑油組成物全体に対して0.1~2質量%の少量を添加して使用することができる。

【0089】

(2) 潤滑油組成物の製造方法：

次に、本発明の潤滑油組成物の一実施形態の製造方法について説明する。

【0090】

本発明の潤滑油組成物の一の実施形態の製造方法は、(A)100の動粘度が1.4~6mm²/秒の潤滑油基油((A)成分)と、(B)モリブデン換算で250~2000ppmの、上記式(1)で示されるジアルキルジチオカルバミン酸モリブデン((B)成分)と、(C)硫黄換算で20~500ppmの、上記式(2)で示されるテトラベンジルチウラムジスルフィド((C)成分)と、(D)0.05~3.0質量%のアミン((D)成分)とを混合して潤滑油組成物を得る方法である。10

【0091】

(2-1)

上記(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分を混合する方法としては、例えば、80~125の温度範囲で、(C)成分及び(D)成分を少量の(A)成分に溶解させ、冷却後に、(A)成分、(C)成分及び(D)成分の混合物に、(B)成分を混合する方法が挙げられる。尚、(B)成分はあらかじめ、(A)成分(潤滑油基油)に溶解させておいてもよいが、(A)成分(潤滑油基油)が、(C)成分を溶解させるために加熱されるため、(A)成分(潤滑油基油)に(C)成分及び(D)成分を溶解して冷却した後に、(A)成分、(C)成分及び(D)成分の混合物に、(B)成分を溶解させることが好ましい。20

【0092】

(2-2)

また、(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分を混合する方法としては、以下の方法が更に好ましい。すなわち、80~125の温度範囲で上記式(2)で示されるテトラベンジルチウラムジスルフィドを、アミンと基油(例えば、(A4)成分等)の混合溶液に溶解して、アミン溶液(以下、「溶液(X)」ということがある)を作製する。そして、当該アミン溶液(溶液(X))と、100の動粘度が1.4~6mm²/秒の潤滑油基油と、上記式(1)で示されるジアルキルジチオカルバミン酸モリブデンとを50~70の温度範囲で混合して、「(A)100の動粘度が1.4~6mm²/秒の潤滑油基油と、(B)モリブデン換算で250~2000ppmの、上記式(1)で示されるジアルキルジチオカルバミン酸モリブデンと、(C)硫黄換算で20~500ppmの、上記式(2)で示されるテトラベンジルチウラムジスルフィドと、(D)0.05~3.0質量%のアミンとを含有する潤滑油組成物(本発明の潤滑油組成物)」を作製する方法が更に好ましい。基油はアミンと同程度の量であることが好ましい。(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分を同時に混合して、全体を80~125の温度にすると、「(A)成分」や、「(B)成分」が、熱による分解、熱劣化、酸化劣化等を起こすことがある。これに対し、少量のアミン溶液(溶液(X))を作るときだけ高温の80~125として溶解を促進させ、(B)成分や大量の(A)成分を混合するときの温度を50~70の範囲にすると、熱による分解、熱劣化、酸化劣化等を避けることができる。3040

【0093】

(2-2-1) 溶液(X)；

上記のように、テトラベンジルチウラムジスルフィドは、(A)成分(潤滑油基油)に溶解し難い。そのため、従来、テトラベンジルチウラムジスルフィドは、用途、目的に係らず、潤滑油組成物の添加物としてはあまり使用されていなかった。これに対し、例えば、上記のように80~125の温度範囲で、(A)成分(潤滑油基油)に、テトラベンジルチウラムジスルフィドとともにアミンを混合することにより、(A)成分(潤滑油基50

油)にテトラベンジルチウラムジスルフィドを容易に溶解させることが可能となる。しかし、潤滑油基油や添加物は、その種類によっては熱によって劣化するものもあり、可能であれば、潤滑油基油や添加物を必要以上に加熱することは避けることが好ましい。

【0094】

上記のような問題点に対し、本発明者らは、テトラベンジルチウラムジスルフィドをアミン及び基油(例えば、(A4)成分)の混合溶液に溶解して得られたアミン溶液(溶液(X))が、(A)成分(潤滑油基油)に溶解し易いことを見出した。これにより、「テトラベンジルチウラムジスルフィドが(A)成分(潤滑油基油)に溶解し難い」という問題点を解決し、テトラベンジルチウラムジスルフィドが溶解された潤滑油組成物を、容易に且つ成分の劣化を防止しながら作製することが可能になった。

10

【0095】

溶液(X)は、テトラベンジルチウラムジスルフィドをアミンと基油(例えば、(A4)成分)の混合溶液に溶解して得られた、「テトラベンジルチウラムジスルフィド及びアミンを含有するアミン溶液」である。アミンは、上記本実施形態の潤滑油組成物を構成する(D)成分である。また、テトラベンジルチウラムジスルフィドは、上記本実施形態の潤滑油組成物を構成する(C)成分である。(A4)成分は、100の動粘度が7~50mm²/秒の潤滑油基油である。そして、(A4)成分は、API(米国石油協会)規定の基油分類において、グループ1、グループ2、グループ3又はグループ4に該当する潤滑油基油であることが好ましい。また、これら(グループ1~4)の中の2~4種の混合物であってもよい。(A4)成分は、粘度調整、添加剤の溶解補助等の目的で、潤滑油組成物に含有されるものである。(A4)成分は、ASTM D3238で規定される「%C_A」が好ましくは2.0以上であり、更に好ましくは3.0以上、5.0以下である。

20

【0096】

溶液(X)中のテトラベンジルチウラムジスルフィドの含有率は、20~50質量%であることが好ましく、30~50質量%であることが更に好ましく、30~40質量%であることが特に好ましい。20質量%より少ないと、潤滑油組成物中のテトラベンジルチウラムジスルフィドの濃度を所望の値にするために、多量の溶液(X)を添加する必要があるため、アミンの添加量が多くなりすぎるため好ましくない。また、50質量%より多いと、テトラベンジルチウラムジスルフィドが溶解し難くなるため好ましくない。

30

【0097】

溶液(X)中には、テトラベンジルチウラムジスルフィドが均一に溶解されていることが好ましい。この場合、目視で、沈殿が無ければ、「均一」であると判断することができる。

【0098】

(2-2-2) 溶液(X)の製造方法:

アミン溶液(溶液(X))の製造方法は、上記のように、80~125の温度範囲で、上記式(2)で示されるテトラベンジルチウラムジスルフィド(融点:124)を、アミンと基油の混合溶液に溶解してアミン溶液を作製する方法である。

【0099】

テトラベンジルチウラムジスルフィドを、アミンと基油の混合溶液に溶解した後に、溶液(X)を20~50まで冷却することが好ましく、室温の20~25まで冷却することが更に好ましい。溶液(X)は、このような温度まで冷却しても、テトラベンジルチウラムジスルフィドが析出することはない。

40

【0100】

テトラベンジルチウラムジスルフィドをアミン及び基油の混合溶液に溶解する方法は、特に限定されないが、テトラベンジルチウラムジスルフィドをアミン及び基油の混合溶液に添加し、攪拌する方法が好ましい。攪拌の方法としては、テトラベンジルチウラムジスルフィド及び、アミンと基油の混合溶液を容器(溶解槽、等)に入れ、攪拌翼、攪拌子等を用いて攪拌する方法が好ましい。また、テトラベンジルチウラムジスルフィド及びアミ

50

ンと基油の混合溶液を入れた容器の外部にポンプを設置し、容器内の液体をポンプにより循環させることにより、攪拌する方法でもよい。

【0101】

(2-2-3) 潤滑油組成物の製造；

溶液(X)を作製した後に、当該溶液(X)と、「100 の動粘度が $1.4 \sim 6 \text{ mm}^2/\text{秒}$ の潤滑油基油」と、「上記式(1)で示されるジアルキルジチオカルバミン酸モリブデン」とを、50～70 の温度範囲で混合して、本発明の潤滑油組成物を作製する。

【0102】

「100 の動粘度が $1.4 \sim 6 \text{ mm}^2/\text{秒}$ の潤滑油基油」としては、上記本実施形態の潤滑油組成物を構成する(A)成分が好ましい。また、「上記式(1)で示されるジアルキルジチオカルバミン酸モリブデン」としては、上記本実施形態の潤滑油組成物を構成する(B)成分が好ましい。
10

【0103】

溶液(X)と、「100 の動粘度が $1.4 \sim 6 \text{ mm}^2/\text{秒}$ の潤滑油基油」と、「上記式(1)で示されるジアルキルジチオカルバミン酸モリブデン」とを混合する温度は、50～70 である。50 より低いと、「100 の動粘度が $1.4 \sim 6 \text{ mm}^2/\text{秒}$ の潤滑油基油」に、溶液(X)及び「上記式(1)で示されるジアルキルジチオカルバミン酸モリブデン」を、均一に溶解し難くなるため好ましくない。70 より高いと、熱劣化が生じるおそれがあるため好ましくない。

【0104】

溶液(X)と、「100 の動粘度が $1.4 \sim 6 \text{ mm}^2/\text{秒}$ の潤滑油基油」と、「上記式(1)で示されるジアルキルジチオカルバミン酸モリブデン」とを混合する方法は、特に限定されないが、溶液(X)及びジアルキルジチオカルバミン酸モリブデンを、「100 の動粘度が $1.4 \sim 6 \text{ mm}^2/\text{秒}$ の潤滑油基油」に添加し、攪拌する方法が好ましい。攪拌の方法としては、溶液(X)、「100 の動粘度が $1.4 \sim 6 \text{ mm}^2/\text{秒}$ の潤滑油基油」及び「上記式(1)で示されるジアルキルジチオカルバミン酸モリブデン」を、容器(攪拌槽)に入れ、攪拌翼、攪拌子等を用いて攪拌する方法が好ましい。また、容器の外部にポンプを設置し、容器内の液体をポンプにより循環させることにより、攪拌する方法でもよい。
20

【0105】

溶液(X)は、「潤滑油組成物全体に対するテトラベンジルチウラムジスルフィドの配合量が、硫黄換算で $20 \sim 500 \text{ ppm}$ となる」ように、「100 の動粘度が $1.4 \sim 6 \text{ mm}^2/\text{秒}$ の潤滑油基油」に添加することが好ましい。更に、溶液(X)の添加量は、上記硫黄換算で $50 \sim 350 \text{ ppm}$ であることが更に好ましく、上記硫黄換算で $80 \sim 350 \text{ ppm}$ であることが特に好ましく、 $150 \sim 350 \text{ ppm}$ であることが最も好ましい。
30

【0106】

「上記式(1)で示されるジアルキルジチオカルバミン酸モリブデン」は、潤滑油組成物全体に対してモリブデン換算で $250 \sim 2000 \text{ ppm}$ となるように、「100 の動粘度が $1.4 \sim 6 \text{ mm}^2/\text{秒}$ の潤滑油基油」に添加することが好ましい。更に、ジアルキルジチオカルバミン酸モリブデンの添加量は、モリブデン換算で $300 \sim 1800 \text{ ppm}$ であることが更に好ましく、モリブデン換算で $350 \sim 1600 \text{ ppm}$ であることが特に好ましい。
40

【0107】

また、溶液(X)と、「100 の動粘度が $1.4 \sim 6 \text{ mm}^2/\text{秒}$ の潤滑油基油」と、「上記式(1)で示されるジアルキルジチオカルバミン酸モリブデン」とを混合する際に、更に、「その他の添加剤」を添加してもよい。「その他の添加剤」としては、上記本発明の潤滑油組成物の一の実施形態に配合することができる「その他の添加剤」を挙げることができる。「その他の添加剤」のそれぞれの添加量は、上記本発明の潤滑油組成物の一の実施形態に配合される「その他の添加剤」のそれぞれの好ましい配合量となるように、
50

決定することが好ましい。

【実施例】

【0108】

以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によつて何ら限定されるものではない。

【0109】

(実施例1)

(溶液X)

上記式(2)で示されるテトラベンジルチウラムジスルフィド50g、アミン-1(上記式(3)で示されるアミン)25g、アミン-4(上記式(4)で示されるアミン)25gと(A4)成分であるパラフィン系鉱油の「基油2」50gをコニカルビーカー内で混合し、130℃に昇温し、攪拌子で15分間攪拌して均一な黄色液体(溶液(X-1))を得た。これにより、上記テトラベンジルチウラムジスルフィドを上記アミンと(A4)成分であるパラフィン系鉱油の「基油2」に溶解させて、溶液(X-1)を得ることができた。その後、溶液(X-1)を室温(25℃)まで放冷した。溶液(X-1)を室温まで冷却しても、結晶(テトラベンジルチウラムジスルフィドの結晶)は析出しなかった。尚、溶液(X-1)は、溶液Xの一例である。アミン-1は、ROHM AND HAARS JAPAN社より入手したものであり、商品名:Primene JM-Tである。アミン-4は、米国Chemtura社製、商品名:Naugalube 640(アルキルジフェニルアミン)である。溶液(X-1)の組成比を、表3に示す。尚、表3には、溶液(X-2)及び溶液(X-3)の組成比も示されている。また、テトラベンジルチウラムジスルフィドとしては、三新化学工業株式会社製の「サンセラーTBZTD」を用いた。

【0110】

(潤滑油組成物)

次に、コニカルビーカーに、8.9gのGF5用ガソリンエンジンオイルパッケージ(GF-5パッケージ)添加剤、0.3gの溶液(X-1)、0.7gの「上記式(1)で示されるジアルキルジチオカルバミン酸モリブデン」(有機モリブデン)、9.3gの粘度指数向上剤、0.4gの流動点降下剤、及び0.03gの消泡剤溶液を加え、最後に、80.37gの「基油1」を加えた。

【0111】

GF5用ガソリンエンジンオイルパッケージ添加剤(GF-5パッケージ)としては、シェブロンジャパン株式会社オロナイトの市販パッケージを使用した。その中味は、金属清浄剤、コハク酸イミドおよびホウ素変性したコハク酸イミド、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、酸化防止剤、金属不活性化剤および防錆剤などが配合されている。溶液(X-1)は、潤滑油組成物中のテトラベンジルチウラムジスルフィドの含有量が硫黄換算で235ppmになるように、添加した。また、ジアルキルジチオカルバミン酸モリブデンは、潤滑油組成物中のジアルキルジチオカルバミン酸モリブデンの含有量がモリブデン換算で700ppmになるように、添加した。また、ジアルキルジチオカルバミン酸モリブデンとしては、ADEKA社製、商品名:「アデカサクラループ525」を使用した。また、粘度指数向上剤としては、分散型のエチレン-プロピレン共重合体粘度指数向上剤を使用した。また、消泡剤溶液としては、ポリジメチルシロキサンの灯油3%濃縮液(ポリジメチルシロキサン:灯油=3:97(質量比))(ダウコーニング社製、商品名:SHF12500)を使用した。尚、単位「ppm」は、質量基準である。

【0112】

次に、コニカルビーカー中の混合物を70℃まで昇温し、攪拌子で20分間攪拌して潤滑油組成物を得た。潤滑油組成物は、100℃の動粘度が8.3mm²/秒であった。動粘度は、JIS K2283に準拠する方法で測定した。

【0113】

(基油の性状)

10

20

30

40

50

基油 1 は、グループ 3 の基油である (100 の動粘度 : 4.21 mm² / 秒、VI (粘度指数) : 123)。基油 2 は、パラフィン系のグループ 1 の基油である (100 の動粘度 : 7.6 mm² / 秒、VI (粘度指数) : 99)。基油 1 は、潤滑油基油 (A) における (A1) 成分であり、基油 2 は、潤滑油基油 (A) における (A4) 成分である。また、以下に示す、実施例 8 等において使用される基油 3 は、グループ 1 の基油である (100 の動粘度 : 4.56 mm² / 秒、VI (粘度指数) : 99)。基油 1 ~ 3 の性状を表 4 に示す。表 4 において、「ASTM D 3238 - 95」の欄は、ASTM D 3238 - 95 に準拠する方法で測定された、「% C_A」、「% C_N」及び「% C_P」の値を示す。

【0114】

10

得られた潤滑油組成物について、以下に示す方法で、「摩擦試験」を行った。結果を表 1 に示す。

【0115】

表 1, 2 において、「有機モリブデン」の欄は、潤滑油組成物全体に対するジアルキルジチオカルバミン酸モリブデン全体の質量 %、及び潤滑油組成物全体に対するジアルキルジチオカルバミン酸モリブデンの「モリブデン換算の添加量 (ppm)」を示している。また、溶液 (X - 1)、溶液 (X - 2)、溶液 (X - 3) 及び溶液 (X - 4) のそれぞれの欄は、潤滑油組成物全体に対する溶液 (X - 1)、溶液 (X - 2)、溶液 (X - 3) 及び溶液 (X - 4) のそれぞれの含有量 (質量 %) を示している。「溶液 X のアミン含有量」の欄は、潤滑油組成物全体に対する「溶液 (X - 1)、溶液 (X - 2)、溶液 (X - 3)」又は溶液 (X - 4) 中のアミンの含有量 (質量 %) を示している。そして、「溶液 X のチウラム含有量」の欄は、潤滑油組成物全体に対するテトラベンジルチウラムジスルフィド全体の添加量 (質量 %)、及び潤滑油組成物全体に対するテトラベンジルチウラムジスルフィドの「硫黄換算の添加量 (ppm)」を示している。また、「GF - 5 パッケージ」は、GF 5 用ガソリンエンジンオイルパッケージ添加剤を意味する。また、「GF - 4 パッケージ」は、GF 4 用ガソリンエンジンオイルパッケージ添加剤を意味する。「動粘度」の欄は、得られた潤滑油組成物の、100 における動粘度 (mm² / 秒) を示している。

20

【0116】

30

(摩擦試験)

得られた潤滑油組成物について、ASTM - D - 2714 - 94 に準拠する試験法 (LFW - 1 摩擦試験) で、摩擦係数を測定し、試験後の摩耗痕幅を確認する。

【0117】

40

摩擦係数を測定する条件としては、試験荷重 1069 (N)、試験時間 30 (分)、試験回転数 546 (rpm) (1 (m / 秒)) とする。試験油の温度は、最初の 15 分間は 75 ± 3 とし、その後 5 / 分の昇温速度で 120 まで温度を上げ、その後試験終了まで 120 ± 3 一定とした。「摩擦係数」及び「試験後の摩耗痕幅」を表 1 に示す。摩擦係数の測定は、試験開始から 15 分後の油温 75 、試験開始から約 20 分後の油温 100 、及び、試験開始から 30 分後 (試験終了直前) の油温 120 、のそれぞれの温度において行った。摩耗痕幅は、低いほど耐摩耗性が良いことを示し、0.90 mm 以下が好ましい。

【0118】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
基油-1	質量 %	80.37	80.92	80.62	80.37	80.22	79.92	80.37	80.37
基油-3	質量 %								7.00
G F - 4 パッケージ	質量 %								9.00
G F - 5 パッケージ	質量 %	8.90	8.90	8.90	8.90	8.90	8.90	8.90	8.90
ジアルキルジオ カルバミン酸モリブデ ン	質量 %	0.70	0.30	0.30	0.70	1.00	1.00	0.70	0.70
	Mo換算 (ppm)	700	300	300	700	1000	1000	700	700
溶液 X-1	質量 %	0.30							
溶液 X-2	質量 %		0.15	0.45	0.30	0.15	0.45		0.30
溶液 X-3	質量 %							0.30	
溶液 X-4	質量 %							0.30	
溶液 X のアミン含有量	質量 %	0.10	0.05	0.15	0.10	0.05	0.15	0.10	0.10
チウラム由来の硫黄含有量	硫黄換算 (ppm)	235	118	352	235	118	352	235	235
粘度指数向上剤	質量 %	9.30	9.30	9.30	9.30	9.30	9.30	9.30	12.60
流動点降下剤	質量 %	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.30
消泡剤溶液	質量 %	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
合計		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
動粘度 @100°C	mm ² /秒	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	9.9
	油温 75°C	0.121	0.124	0.124	0.117	0.117	0.121	0.119	0.087
摩擦係数	油温 100°C	0.050	0.058	0.065	0.066	0.066	0.048	0.065	0.079
	油温 120°C	0.046	0.048	0.048	0.048	0.048	0.045	0.048	0.068
試験後の摩耗痕幅	mm	0.86	0.88	0.88	0.86	0.88	0.87	0.70	0.94
									0.85

【0 1 1 9】

【表2】

	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	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	
基油-1	質量%	81.10	81.25	81.10	80.95	81.10	81.10	80.70	80.40	70.80	70.40	71.10	81.40
基油-3	質量%									7.00	7.00	7.00	
G F - 4 / パッケージ	質量%									9.00	9.00	9.00	
G F - 5 / パッケージ	質量%	8.90	8.90	8.90	8.90	8.90	8.90	8.90	8.90			8.90	
ジアルキルジオカルバミン酸モリブデーン	質量%								0.30	0.70	1.00	0.70	
	Mo換算(ppm)							300	700	1000		700	
溶液 X - 1	質量%	0.30											
溶液 X - 2	質量%		0.15	0.30	0.45						0.30		
溶液 X - 3	質量%							0.30					
溶液 X - 4	質量%												
溶液Xのミシン含有量	質量%	0.10	0.05	0.10	0.15	0.10					0.10		
チカラム由来の硫黄含有量	硫黄換算(ppm)	235	118	235	352	235					235		
粘度指数向上剤	質量%	9.30	9.30	9.30	9.30	9.30	9.30	9.30	9.30	12.60	12.60	12.60	9.30
流動点降下剤	質量%	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.30	0.30	0.40
消泡剤溶液	質量%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
合計		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
動粘度 @100°C	mm ² /秒											9.830	8.266
摩擦係数													
油温 75°C		0.129	0.126	0.134	0.130	0.133	0.132	0.118	0.117	0.129	0.103	0.128	0.123
油温 100°C		0.130	0.129	0.133	0.133	0.133	0.124	0.070	0.059	0.125	0.069	0.125	0.125
油温 120°C		0.130	0.129	0.133	0.133	0.132	0.068	0.057	0.118	0.072	0.121	0.121	0.128
試験後の摩耗痕幅	mm	0.81	0.83	0.87	0.89	0.87	0.95	0.95	0.89	0.91	0.93	0.90	

【0 1 2 0】

50

30

40

10

20

【表3】

		溶液(X-1)	溶液(X-2)	溶液(X-3)	溶液(X-4)	溶液(X-5)	溶液(X-6)
基油-2	質量%	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3
テトラベンジル チカラムジスルフィド	質量%	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3
アミシン-1	質量%	16.7					
アミシン-2	質量%		16.7		33.4		
アミシン-3	質量%			23.4			
アミシン-4	質量%	16.7	16.7	10.0			
アミシン-5	質量%				33.4		
アミシン-6	質量%					33.4	
アミシン-7	質量%						
備考		常温で液体	常温で液体	常温で液体	常温で液体	120°C以下で結晶析出	120°C以下で結晶析出

【0121】

【表4】

		基油-1	基油-2	基油-3
基油のグループ (API分類)		グループ3	グループ1	グループ1
動粘度	100°C	mm ² /秒	4.21	7.6
	40°C	mm ² /秒	19.4	55.1
粘度指数			123	99
流動点		°C	-15	-12.5
引火点		°C	214	256
硫黄分	質量%	0.0008	0.6	0.5
ASTM D3238-95	%C _A	0	3.2	3.4
	%C _N	22.4	30.7	30.1
	%C _P	77.6	66.1	66.5

【0122】

(実施例2～9、比較例1～12)

表1～3に示すように各条件を変更した以外は、実施例1と同様にして潤滑油組成物を作製した。得られた潤滑油組成物について、上記方法で「摩擦試験」を行った。結果を表1, 2に示す。

【0123】

表3において、「アミン-1」～「アミン-6」は、以下の通りである。すなわち、「アミン-1」は、「ROHM AND HAARS JAPAN社」より入手した、「Primene JM-T」(商品名)である。「アミン-2」は、「ROHM AND HAARS JAPAN社」より入手した「Primene 81R」(商品名)である。また、「アミン-3」は、「ジャパンケムテック株式会社」が販売する「ジトリデシルアミン」である。「アミン-4」は、「米国Chemtura社」製の、「Naugalube 640」(商品名)である。「Naugalube 640」は、アルキルジフェニルアミンである。「アミン-5」は、花王社製の、「ファーミンDM1098」(商品名)である。「ファーミンDM1098」は、ジメチルデシルアミンである。「アミン-6」は、花王社製の、「ファーミンDM6098」(商品名)である。「ファーミンDM6098」は、ジメチルパルミチルアミンである。「アミン-1」～「アミン-4」は、(D)成分を含有する。また、表3において、テトラベンジルチウラムジスルフィドは、全て、三新化学工業株式会社製の「サンセラーTBZTD」である。

【0124】

表1, 2より、ジアルキルジチオカルバミン酸モリブデンの添加量が同じ場合には、テトラベンジルチウラムジスルフィドが更に添加されている潤滑油組成物のほうが、摩擦係数が低くなることがわかる(実施例1～9、比較例1～12)。また、実施例2と実施例3、及び実施例5と実施例6の結果より、ジアルキルジチオカルバミン酸モリブデンの存在下、テトラベンジルチウラムジスルフィドの添加量を増やすことにより、摩擦係数を低下させることができることがわかる。また、実施例2と実施例5、及び実施例3と実施例6の結果より、テトラベンジルチウラムジスルフィドの存在下、ジアルキルジチオカルバミン酸モリブデンの添加量を増やすことにより、摩擦係数が各温度で安定して低い値を示すことがわかる。また、実施例2(実施例3)の潤滑油組成物は、テトラベンジルチウラムジスルフィドとジアルキルジチオカルバミン酸モリブデンとを併用しているため、ジアルキルジチオカルバミン酸モリブデンの添加量が比較例7(比較例8)の潤滑油組成物よ

10

20

30

40

50

り少ないにもかかわらず、実施例2（実施例3）の潤滑油組成物の120における摩擦係数が比較例7（比較例8）の潤滑油組成物より低い値になっている。また摩耗痕幅についても、実施例1～7, 9については0.90mm以下であるが、比較例6～8のようにジアルキルジチオカルバミン酸モリブデンが添加されている場合は摩耗痕が0.90mm以上になっていることがわかる。尚、比較例1～5, 9より、アミンとテトラベンジルチウラムジスルフィドには、摩擦低減効果がないことがわかる。

【0125】

表1より、実施例1～7, 9の潤滑油組成物は、摩耗痕幅が低く、また摩擦係数が低く摩擦低減効果に優れるため、省燃費効果に優れたものである。また、実施例8の潤滑油組成物の作製には、溶液(X-4)が用いられている。溶液(X-4)には、「アミン-2」が含有され、「アミン-4」が含有されていない。「アミン-2」の窒素原子には、立体障害があまり大きくないアルキル基が結合しているのに対し、アルキルジフェニルアミンである「アミン-4」の窒素原子には、立体障害の大きな置換基が結合している。通常、アミンは、ジアルキルジチオリン酸亜鉛の耐摩耗性の効果を阻害するが、立体障害の大きな置換基を有するアミンは、ジアルキルジチオリン酸亜鉛の耐摩耗性の効果を阻害し難い。そのため、潤滑油組成物に「アミン-4」が含有されると、ジアルキルジチオリン酸亜鉛の耐摩耗性の効果を阻害し難くなるが、「アミン-2」を含有するとともに「アミン-4」を含有しない潤滑油組成物は、ジアルキルジチオリン酸亜鉛の耐摩耗性の効果を阻害することになる。以上の理由により、実施例8の潤滑油組成物は、「試験後の摩耗痕幅」の値が大きくなっている。「試験後の摩耗痕幅」の大きさは、0.90mm以下が好ましいが、0.94mm程度であれば、実用上は、使用可能な値であると考えられる。10

【0126】

また、本発明の潤滑油組成物に含有されるテトラベンジルチウラムジスルフィドが、テトラアルキルチウラムジスルフィドに対して、蒸発し難く、硫黄の残存率が高いことを、以下のようにして確認した。20

【0127】

(蒸発性試験)

A S T M D 5 8 0 0 に規定される、エンジン油の蒸発量を測定する試験方法 (N O A C K 蒸発損失試験) で、硫黄系の添加剤 (テトラベンジルチウラムジスルフィド等) の蒸発量を測定する。更に具体的には、100の動粘度が $4 \text{ mm}^2/\text{秒}$ のグループ3の基油に、硫黄系の添加剤を溶解し、N O A C K 蒸発損失試験を行う。試験前後の硫黄質量を測定し、硫黄の残存率 ($100 \times (\text{試験後の硫黄質量}) / (\text{試験前の硫黄質量})$) を算出する。30

【0128】

蒸発性試験は、テトラベンジルチウラムジスルフィド (三新化学社製、商品名：サンセラーT B Z T D) 及びテトラアルキルチウラムジスルフィド (テトラエチルチウラムジスルフィド (大内新興化学社製、商品名：ノクセラーT E T)、テトラブチルチウラムジスルフィド (大内新興化学社製、商品名：ノクセラーT B T)、及びテトラオクチルチウラムジスルフィド (大内新興化学社製、商品名：ノクセラーT O T - N)) について行った。40

【0129】

蒸発試験の結果、テトラベンジルチウラムジスルフィドの硫黄残存率は12.18%であり、テトラエチルチウラムジスルフィドの硫黄残存率は、8.04%であり、テトラブチルチウラムジスルフィドの硫黄残存率は、7.67%であり、テトラオクチルチウラムジスルフィドの硫黄残存率は、10.45%であった。

【0130】

以上より、テトラベンジルチウラムジスルフィドが、他のテトラアルキルチウラムジスルフィドよりも、硫黄残存率が高いことがわかる。これにより、テトラベンジルチウラムジスルフィドを用いることにより、高い摩擦低減効果が発揮されるとともに、触媒機能を劣化させる硫黄分の排出が少なくなることがわかる。50

【 0 1 3 1 】

溶液(X - 5)及び溶液(X - 6)には、(D)成分は含有されずに、第3級アミンが含有されている。そのため、溶液(X - 5)及び溶液(X - 6)は、120以下では結晶が析出し、125以上にならないと結晶が溶解しない。そのため、溶液(X - 5)及び溶液(X - 6)は、テトラベンジルチウラムジスルフィドの基油への溶解促進には用いることはできない。

【 産業上の利用可能性】**【 0 1 3 2 】**

本発明の潤滑油組成物は、自動車エンジン等の内燃機関に用いる潤滑油組成物として好適に利用することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
C 10N 10/04 (2006.01)	C 10N 10:04
C 10N 10/12 (2006.01)	C 10N 10:12
C 10N 20/02 (2006.01)	C 10N 20:02
C 10N 30/06 (2006.01)	C 10N 30:06
C 10N 40/25 (2006.01)	C 10N 40:25

(72)発明者 羽生田 清志

東京都港区台場二丁目3番2号 昭和シェル石油株式会社内

審査官 中野 孝一

(56)参考文献 特開平08-253785 (JP, A)
特表2012-516384 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 10M101/00 - 177/00