

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97119727

※申請日期：97年05月28日

※IPC分類：

C10M 169/104 (2006.01)

C10M 165/72 (2006.01)

C10M 107/40 (2006.01)

C10M 107/52 (2006.01)

C10N 30/06 (2006.01)

C10N 30/08 (2006.01)

C10N 40/25 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 內燃機用潤滑油組成物

(英) Lubricating oil composition for internal combustion engine

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 出光興產股份有限公司
(英) IDEMITSU KOSAN CO., LTD.代表人：(中) 1. 天坊昭彥
(英) 1. TEMBO, AKIHIKO

地 址：(中) 日本國東京都千代田區丸之內三丁目一番一號

(英) 1-1, Marunouchi 3-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8321 Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 伊藤耕輝
(英) ITO, KOKI國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

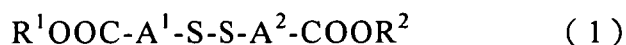
【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2007/05/29 ; 2007-142167 ☒ 有主張優先權

五、中文發明摘要

發明之名稱：內燃機用潤滑油組成物

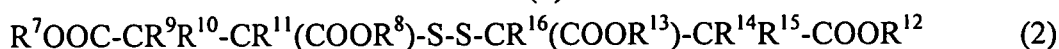
一種內燃機用潤滑油組成物，其特徵在於含有：潤滑油基油、(A)以下述式(1)及/或下述式(2)所示之二硫化合物、(B)於側鏈具有數目平均分子量 500~3000 之烷基或烯烴基之未含硼的無灰系分散劑、與(C)於側鏈具有數目平均分子量 500~4000 之烷基或烯烴基之含硼的無灰系分散劑。



六、英文發明摘要

發明之名稱：LUBRICATING OIL COMPOSITION FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINE

A lubricating oil composition used in an internal combustion engine contains lubricating base oil; a disulfide compound as a component (A), a no-boron-containing ashless dispersant as a component (B), and a boron-containing ashless dispersant as a component (C). The disulfide compound as the component (A) is represented by the following formula (1) and/or the following formula (2). The no-boron-containing ashless dispersant as the component (B) has in its side chain: an alkyl group having a number average molecular weight of 500 to 3,000; or an alkenyl group having a number average molecular weight of 500 to 3,000. The boron-containing ashless dispersant as the component (C) has in its side chain: an alkyl group having a number average molecular weight of 500 to 4,000; or an alkenyl group having a number average molecular weight of 500 to 4,000.



七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種使用於柴油引擎或汽油引擎等之內燃機用潤滑油組成物。

【先前技術】

目前在地球規模之環境規範漸變嚴苛，有關汽車之狀況、燃料費規範、排出氣體規範等亦逐漸變嚴苛。

尤其，在柴油引擎中係煤等之懸浮粒子物質（PM）及 NO_x 等之排出氣體成分所造成的環境污染成為問題，其對策變成重要之課題。就具體之對策而言係於汽車上裝載柴油懸浮粒子過濾網（DPF）或排出氣體淨化觸媒（氧化或還原觸媒）等之排出氣體淨化裝置乃很有效。

另外，於內燃機用之潤滑油中一般係添加金屬系清淨劑。因此，若於裝載 DPF 作為排出氣體淨化裝置之汽車引擎中添加金屬系清淨劑的潤滑油，附著於 DPF 之 PM 係可藉氧化、燃燒被除去，但產生因燃燒所造成之金屬氧化物或磷酸鹽等而堵塞 DPF 之問題。是故，期望金屬系清淨劑的刪減。

又，為謀求汽車之省燃料費化，故汽車之輕量化、引擎的改良等、汽車本身之改良、以及用以防止在引擎之摩擦損耗而潤滑油之低黏度化亦很有效。然而，此低黏度化係亦成為引起在引擎各部位之摩耗的增大。因此，就伴隨潤滑油之低黏度化的摩擦損失的降低或防止摩耗之目的而

言可添加各種之添加劑，尤其，已知 ZnDTP（Zinc Dialkyldithiophosphate：二烷基二硫磷酸鋅）乃很有效。ZnDTP 係於極壓性或耐摩耗性優，可較廣泛被使用來作為內燃機用之潤滑油。

但，ZnDTP 係顯示優異之性能的反面，其本身進行分解而產生酸性物質之硫酸或磷酸，與潤滑油中之鹼成分反應而引起鹼價降低，縮短潤滑油本身之壽命。進一步，可使用 3 元觸媒作為汽油車等之排氣淨化觸媒，但此觸媒會受潤滑油中之磷成分中毒，故尋求含有磷之添加劑（例如 ZnDTP）的刪減。

藉由如上述之背景，就內燃機用，尤其柴油引擎用而言必須為不含金屬系清淨劑或 ZnDTP 之潤滑油。

但，金屬系清淨劑係從內燃機用潤滑油之基本性能的長換性觀點，很難大幅的刪減，又，即使有關 ZnDTP，從引擎動閥部分之耐摩耗性降低的觀點，很難大幅的刪減。又，亦提出使用特定之二硫化合物作為耐摩耗劑之潤滑油（例如，文獻 1：特開 2004-262964 號公報、文獻 2：特開 2004-262965 號公報、文獻 3：特開 2006-045336 號公報）。

然而，至今，很難完全地排出金屬系清淨劑之添加。亦即，只在無灰系分散劑中，引擎內之清淨、分散效果未必充分。又，即使在上述之文獻 1～3 所記載之潤滑油組成物中，使用來作為內燃機用之潤滑油時，要排除金屬系清淨劑或 ZnDTP 之使用係未必容易。

是故，本發明之主要目的係提供一種均不使用金屬系清淨劑或 ZnDTP，經過長期間而具有充分之清淨、分散性（長換性）、耐摩耗性亦優之內燃機用潤滑油組成物。

【發明內容】

（發明之揭示）

為解決上述之課題，本發明係提供如以下之內燃機用潤滑油組成物。

[1] 一種內燃機用潤滑油組成物，其特徵在於含有：
潤滑油基油、（A）以下述式（1）及/或下述式（2）所示之二硫化合物、（B）於側鏈具有數目平均分子量 500～3000 之烷基或烯烴基之未含硼的無灰系分散劑、與（C）於側鏈具有數目平均分子量 500～4000 之烷基或烯烴基之含硼的無灰系分散劑；



（式中， R^1 及 R^2 係分別獨立地為可含有氧原子、硫原子或氮原子的碳數 1～30 的烴基； A^1 及 A^2 係分別獨立地為 CR^3R^4 或 $CR^3R^4-CR^5R^6$ 所示之基， $R^3 \sim R^6$ 係分別獨立地表示氫原子或碳數 1～20 的烴基）



（式中， R^7 、 R^8 、 R^{12} 及 R^{13} 係分別獨立地為亦可含有氧原子、硫原子、或氮原子的碳數 1～30 的烴基； $R^9 \sim R^{11}$ 及 $R^{14} \sim R^{16}$ 係分別獨立地表示氫或碳數 1～5 的烴基）。

[2] 前述之本發明的內燃機用潤滑油組成物，其中實

質上不含有金屬系清淨劑。

[3] 前述之本發明的內燃機用潤滑油組成物，其中前述（A）成分之二硫化合物的含量在組成物全量基準中就硫量換算為 0.01～0.5 質量 %。

[4] 前述之本發明的內燃機用潤滑油組成物，其中前述（B）成分為烷基或烯烴基琥珀酸鹽亞胺、脂肪酸鹽胺、烷基或烯烴基苯甲基胺之至少任一者；源自前述（B）成分之氮成分就組成物全量基準為 50～4000 質量 ppm。

[5] 如前述之本發明的內燃機用潤滑油組成物，其中使前述（C）成分為烷基或烯烴基琥珀酸鹽亞胺、脂肪酸鹽胺、烷基或烯烴基苯甲基胺之至少任一者進行硼改性者；源自前述（C）成分之硼成分就組成物全量基準為 50～3000 質量 ppm。

若依本發明，可提供一種併用特定構造之二硫化合物、與 2 種之無灰系分散劑，且長換性及耐摩耗性優之內燃機用潤滑油組成物。亦即，均不調配金屬系清淨劑或 ZnDTP，本發明之內燃機用潤滑油組成物係實用上發揮充分的效果。

發明之實施形態

本發明之內燃機用潤滑油組成物（以下，亦僅稱「本組成物」）係其特徵在於含有：潤滑油基油（以下，亦僅稱「基油」）、（A）二硫化合物、（B）未含硼的無灰系分散劑、與（C）含硼的無灰系分散劑。

本組成物中之基油係無特別限定，以往，從可使用來作為內燃機用潤滑油之基油的礦油或合成油之中適當選擇任意者而使用。礦油係可舉例如，使常壓蒸餾原油所得到之常壓殘油進行減壓蒸餾所得到之潤滑油餾分脫除溶劑、萃取溶劑、氫化分解、溶劑脫臘，接觸脫臘，氫化精製等之一個以上的處理而精製之礦油、或藉由使蠟或 GTL WAX 進行異性化所製造之礦油等。

又，合成油可舉例如聚丁烯、聚烯烴（ α -烯烴單獨聚合物或乙烯- α -烯烴共聚物之共聚物等）、各種酯（例如聚油酯、二鹼酸酯、磷酸酯等）、各種之醚（例如聚苯基醚等）、聚甘醇、烷基苯、烷基萘等。此等之合成油中，從氧化安定性之提昇觀點，尤其宜為聚烯烴或聚油酯。

在本發明中，就基油而言，亦可只使用一種前述之礦油，亦可組合 2 種以上而使用。又，亦可只使用一種前述之合成油，亦可組合 2 種以上而使用。進一步，亦可組合礦油與合成油而使用。有關基油之黏度係無特別限定，依潤滑油組成物之用途而異，但 100°C 之動態黏度為 $2\sim 30\text{ mm}^2/\text{s}$ ，宜為 $3\sim 15\text{ mm}^2/\text{s}$ ，更宜為 $4\sim 10\text{ mm}^2/\text{s}$ 。若為在 100°C 之動態黏度為 $2\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上，蒸發損失少，另外，若為 $30\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下，以黏性電阻所造成之動力損失不太大，故可得到燃料費改善效果。

又，基油較佳係使用以環分析之 %CA 為 3 以下的硫分的含量為 50 質量 ppm 以下者。此處，以環分析之 %CA 表示以環分析（n-d-M）法所算出的芳香族成分之比率（

百分率)。又，硫成分係依據 JIS (Japanese Industrial Standard, 以下同) K2541 而測定之值。

若使用 %CA 為 3 以下，且硫成分為 50 質量 ppm 以下的基油，可提供一種潤滑油組成物，其係具有良好的氧化安定性，可抑制酸價之上昇或污泥之生成，對金屬之腐蝕性少。

更佳之 %CA 係 1 以下，進一步係 0.5 以下，更宜之硫成分為 30 質量 ppm 以下。

進一步，基油之黏度指數宜為 70 以上，更宜為 100 以上，最宜為 120 以上。此黏度指數為 70 以上之基油係溫度之變化所產生的黏度變化小。

在本組成物中，為得到良好之長換性及耐摩耗性，可併用 (A) 特定構造之二硫化合物、(B) 未含有硼之無灰系分散劑、與 (C) 含有硼之無灰系分散劑。以下，說明有關此等之添加劑。

(A) 成分：

(A) 成分係以下述式 (1) 及 / 或下述式 (2) 所示之二硫化合物：



在前述式 (1) 中， R^1 及 R^2 係分別獨立地為碳數 1~30 的烴基，較佳係碳數 1~20，更較佳係碳數 2~18，尤佳係碳數 3~18 的烴基。若為此範圍之碳數，蒸發性與極壓性及耐摩耗性之均衡優。該烴基係可為直鏈狀、分枝狀、

環狀之任一者，又，亦可含有氧原子、硫原子或氮原子。此 R^1 及 R^2 係亦可互為同一，亦可相異，但從製造上之理由，宜為同一。

然後， A^1 及 A^2 係分別獨立地為 CR^3R^4 或 $CR^3R^4-CR^5R^6$ 所示之基， $R^3 \sim R^6$ 係分別獨立地表示氫原子或碳數 1~20 的烴基。烴基係宜碳數為 1~12 者，更宜為碳數 1~8 者。若為此範圍之碳數，蒸發性與極壓性及耐摩耗性之均衡優。又， A^1 及 A^2 係亦可互為同一，亦可相異，但依如後述之氧化性偶合反應進行製造時，為得到單一之生成物，宜為同一。

以前述式 (1) 所示之二硫化合物係例如可以下所示之方法進行製造。具體上，就原料而言，使用以下述式 (3) 及 / 或下述式 (4) 所示之氫硫基烷羧酸酯，進行氧化性偶合。

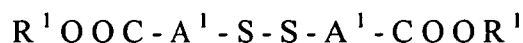


(式中， R^1 及 R^2 、 A^1 及 A^2 係與前述者相同)

若依如此之製造方法，三硫以上之聚硫醚化合物之副生成物係很難產生。又，硫原子 (S) 為 3 以上相連之聚硫醚化合物係顯示對於非鐵金屬之腐蝕性，故依據與前述二硫化合物之合計量，以成為 30 質量%以下之方式選擇製造方法、製造條件。若此含量為 30 質量%以下，即使形成混合物而使用於潤滑油組成物，亦可充分抑制非鐵金屬之腐蝕性。硫原子 (S) 為 3 以上之聚硫醚化合物的含

量係進一步宜為 10 質量 % 以下，尤宜為 5 質量 % 以下。

以前述偶合反應所產生之具體的生成物，可舉例如以下之化合物。



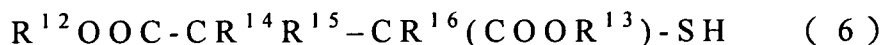
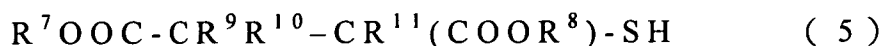
使 α -氫硫基羧酸酯氧化而製造對應之二硫時所使用之氧化劑，係可使用於從硫醇製造二硫時所使用之氧化劑。氧化劑可舉例如氧、過氧化氫、鹵素（碘、溴）、次亞氯酸（鹽）、亞砷（二甲基亞砷）、二異丙基亞砷、氧化錳（IV）等。在此等之氧化劑中，氧、過氧化氫、二甲基亞砷為廉價，二硫之製造很容易，佳。

另外，在前述式（2）中， R^7 、 R^8 、 R^{12} 及 R^{13} 係分別獨立地為碳數 1~30 的烴基，較佳係碳數 1~20，更較佳係碳數 2~18，尤佳係碳數 3~18 的烴基。若為此範圍之碳數，蒸發性與極壓性及耐摩耗性之均衡優。該烴基係可為直鏈狀、分枝狀、環狀之任一者，又，亦可含有氧原子、硫原子或氮原子。此 R^7 、 R^8 、 R^{12} 及 R^{13} 係亦可互為同一，亦可相異，但為得到單一之生成物，宜為同一。

其次， $R^9 \sim R^{11}$ 及 $R^{14} \sim R^{16}$ 係分別獨立地為氫原子或碳數 1~5 的烴基。從原料之取得容易，宜為氫原子。

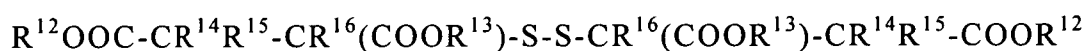
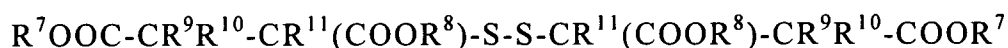
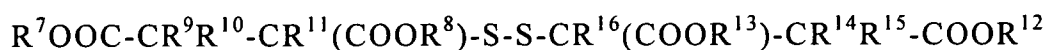
以前述式（2）所示之二硫化合物係例如可依以下所示之 2 個方法進行製造。亦即第一之製造方法係就原料而言，使用以下述式（5）及 / 或下述式（6）所示之氫硫基

烷羧酸二酯，進行氧化性偶合之方法。



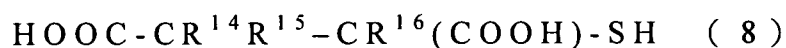
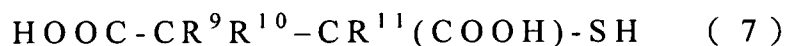
(式中， $R^7 \sim R^{16}$ 係與前述者相同)

以前述偶合反應所產生之具體的生成物，可舉例如以下之 3 種二硫化合物。



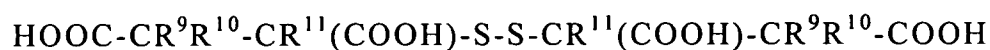
在偶合反應中之氧化劑係可使用與前述式 (1) 之二硫化合物之製造時相同者。

又，前述二硫化合物之第二製造方法係就原料而言，使以下述式 (7) 及 / 或下述式 (8) 所示之氫硫基烷二羧酸氧化偶合，然後，使以亦可含有氧原子、硫原子、或氮原子之碳數 1~30 的烴基所構成之 1 價醇進行酯化之方法。



(式中， $R^9 \sim R^{11}$ 及 $R^{14} \sim R^{16}$ 係與前述者相同)

以前述偶合反應所產生之具體的生成物，可舉例如以下之 3 種的二硫化合物。



在偶合反應中之氧化劑係可使用與前述之情形相同者

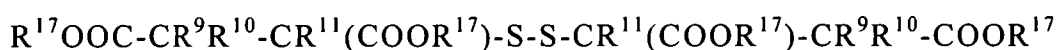
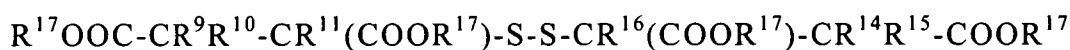
。

繼續氧化性偶合反應，而藉以下述式（9）所示之醇進行酯化。



（式中， R^{17} 係與以前述 R^7 、 R^8 、 R^{12} 、 R^{13} 所說明之基相同）。

酯化係使用酸觸媒而進行脫水縮合之一般方法。依此方法，生成如以下之3種的二硫化合物。



以前述式（1）所示之二硫化合物的具體例可舉例如雙（甲氧基羰基甲基）二硫、雙（乙氧基羰基甲基）二硫、雙（正丙氧基羰基甲基）二硫、雙（異丙氧基羰基甲基）二硫、雙（正丁氧基羰基甲基）二硫、雙（正辛氧基羰基甲基）二硫、雙（正十二碳氧基羰基甲基）二硫、雙（環丙氧基羰基甲基）二硫、1,1-雙（1-甲氧基羰基乙基）二硫、1,1-雙（1-甲氧基羰基-正丙基）二硫、1,1-雙（1-甲氧基羰基-正丁基）二硫、1,1-雙（1-甲氧基羰基-正己基）二硫、1,1-雙（1-甲氧基羰基-正辛基）二硫、1,1-雙（1-甲氧基羰基-正-十二碳烷基）二硫、2,2-雙（2-甲氧基羰基-正丙基）二硫、 α, α -雙（ α -甲氧基羰基苯甲基）二硫、1,1-雙（2-甲氧基羰基乙基）二硫、1,1-雙（2-

乙氧基羰基乙基)二硫、1,1-雙(2-正丙氧基羰基乙基)二硫、1,1-雙(2-異丙氧基羰基乙基)二硫、1,1-雙(2-環丙氧基羰基乙基)二硫、1,1-雙(2-乙氧基羰基-正丙基)二硫、1,1-雙(2-甲氧基羰基正丁基)二硫、1,1-雙(2-甲氧基羰基正己基)二硫、1,1-雙(2-甲氧基羰基正丙基)二硫、2,2-雙(3-甲氧基羰基正戊基)二硫、1,1-雙(2-甲氧基羰基-1-苯基乙基)二硫等。

以前述式(2)所示之二硫化合物的具體例可舉例如二硫蘋果酸四甲酯、二硫蘋果酸四乙酯、二硫蘋果酸四-1-丙酯、二硫蘋果酸四-2-丙酯、二硫蘋果酸四-1-丁酯、二硫蘋果酸四-2-丁酯、二硫蘋果酸四異丁酯、二硫蘋果酸四-1-己酯、二硫蘋果酸四-1-辛酯、二硫蘋果酸四-1-(2-乙基)己酯、二硫蘋果酸四-1-(3,5,5-三甲基)己酯、二硫蘋果酸四-1-癸酯、二硫蘋果酸四-1-十二碳烷酯、二硫蘋果酸四-1-十六碳烷酯、二硫蘋果酸四-1-十八碳烷酯、二硫蘋果酸四苯甲酯、二硫蘋果酸四- α -(甲基)苯甲酯、二硫蘋果酸四 α,α -二甲基苯甲酯、二硫蘋果酸四-1-(2-甲氧基)乙酯、二硫蘋果酸四-1-(2-乙氧基)乙酯、二硫蘋果酸四-1-(2-丁氧基)乙酯、二硫蘋果酸四-1-(2-乙氧基)乙酯、二硫蘋果酸四-1-(2-丁氧基-丁氧基)乙酯、二硫蘋果酸四-1-(2-苯氧基)乙酯等。

在本組成物中係此(A)成分之二硫化合物係可一種單獨使用或組合兩種以上而使用。

此(A)成分之含量係從賦予耐摩耗性之效果、對排

氣之淨化觸媒的影響及經濟性之均衡等的觀點，在組成物全量基準中，就硫量換算宜為 0.01~0.5 質量%，更宜為 0.01~0.3 質量%。

(B) 成分及 (C) 成分

在本組成物中，係可併用前述 (A) 成分之二硫化合物、(B) 於側鏈具有數目平均分子量 500~3000 之烷基或烯烴基之未含硼的無灰系分散劑作為無灰系分散劑、與 (C) 於側鏈具有數目平均分子量 500~4000 之烷基或烯烴基之含硼的無灰系分散劑。

(B) 成分之於側鏈具有數目平均分子量 500~3000 之烷基或烯烴基之未含硼的無灰系分散劑係有各種者，可使用例如 [1] 烷基或烯烴基琥珀酸鹽亞胺、[2] 烷基或烯烴基脂肪酸鹽胺、[3] 烷基或烯烴基苯甲基胺等。

前述 [1] 中之烯烴基或烷基琥珀酸鹽亞胺之代表例係可舉例如具有聚丁烯基或聚異丁烯基之琥珀酸鹽亞胺。此處所謂聚丁烯基係使 1-丁烯與異丁烯之混合物或高純度之異丁烯聚合者，或使聚異丁烯基添加氫者來得到。又，琥珀酸鹽亞胺係亦可為所謂之單型的烯烴或烷基琥珀酸鹽亞胺、亦或所謂之雙型的烯烴或烷基琥珀酸鹽亞胺之任一者。

聚丁烯之琥珀酸鹽亞胺的製造方法係可採用任意之習知方法。例如，可使用數目平均分子量 500~3000 左右的聚丁烯或氯化聚丁烯與馬來酸酐以 100~200℃ 左右反應所得到之聚丁烯基琥珀酸上使聚胺反應來得到。

聚胺係可舉例如二乙基三胺、三乙基四胺、四乙基五胺、五乙基六胺等。

又，於此烯烴基或烷基琥珀酸鹽亞胺係亦宜使用此與烷基酚、硫化烷基酚等之芳香族化合物 Mannich 縮合之烷基酚或硫化烷基酚衍生物。此烷基酚之烷基一般可使用碳數 3~30 者。

前述 [2] 中之脂肪酸鹽胺係可從脂肪酸與聚胺來得到，脂肪酸係宜使用碳數 8~24 之飽和或不飽和的直鏈或分枝之羧酸。又，聚胺係可使用與前述 [1] 之情形相同者。

進一步有關前述 [3] 中之烯烴基或烷基苯甲基胺之烯烴基或烷基，亦與前述 [1] 之情形相同。

如此之作爲 (B) 成分的未含硼之無灰系分散劑，於側鏈具有數目平均分子量 500~3000 之烷基或烯烴基，但若此側鏈之數目平均分子量不足 500，於基油之分散性會惡化，不佳。另外，若此側鏈之數目平均分子量超過 3000，調製潤滑油組成物時之操作性會惡化，同時組成物之黏度會太高，有損及省燃料費性。

又，源自 (B) 成分之氮成分宜爲 50~4000 質量 ppm，更宜爲 50~3000 質量 ppm。若源自 (B) 成分之氮成分爲 50 質量 ppm 以上，作爲潤滑油組成物時之分散性變成充分者。又，若源自 (B) 成分之氮成分爲 4000 質量 ppm 以下，可維持組成物之氧化安定性，同時亦可維持黏度特性，實現省燃料費性，進一步亦可抑制製造成本，故佳。

其次，(C) 含有硼之無灰系分散劑係可使用：使前

述 [1] 烷基或烯烴基琥珀酸鹽亞胺以硼化合物處理者，使前述 [2] 脂肪酸鹽胺以硼化合物處理者，使前述 [3] 烷基或烯烴基苯甲基胺以硼化合物處理者等。

例如有關含有硼之琥珀鹽亞胺之製造方法係可採用習知之方法。具體上係於醇類、己烷、二甲苯等之有機溶劑中加入前述聚胺、聚丁烯基琥珀酸（酐）與硼酸等之硼化合物，以適當的條件進行加熱而得到。

又，於前述 [1]～[3] 所使用之硼化合物，可舉例如硼酸、硼酸酐、鹵化硼、硼酸脂、硼酸鹽胺、氧化硼等。其中，以硼酸尤佳。又，在前述含有硼之無灰系分散劑中係尤宜為烷基或烯烴基琥珀酸鹽亞胺以硼化合物處理之含有硼的琥珀酸鹽亞胺。

如此之作為（C）成分之含硼的無灰系分散劑係於側鏈具有數目平均分子量 500～4000 之烷基或烯烴基，但若此側鏈之數目平均分子量不足 500，於基油之分散性會惡化，不佳。另外，若此側鏈之數目平均分子量超過 4000，則分散劑之黏度太高，作為潤滑油組成物而省燃料費性會惡化。進一步，調製潤滑油組成物時之操作性亦會惡化。

又，源自（C）成分之硼成分宜為 50～3000 質量 ppm，更宜為 50～2500 質量 ppm。若源自（C）成分之硼成分為 50 質量 ppm 以上，作為潤滑油組成物時之耐熱性變成充分者。又，若源自（C）成分之硼成分為 3000 質量 ppm 以下，可抑制硼部分之水解，進一步亦可抑制製造成本，

故佳。

於本組成物中係藉由於潤滑油基油中調配（A）特定之二硫化合物、（B）特定之未含硼的無灰系分散劑，與（C）特定之含有硼的無灰系分散劑作為必須成分，俾發揮所謂耐磨耗性及長換性優之顯著效果。如此之本發明的內燃機用潤滑油組成物係尤其適宜使用來作為柴油引擎用的潤滑油。

在本組成物中係進一步宜調配抗氧化劑。抗氧化劑係可適宜使用酚系抗氧化劑或胺系抗氧化劑。

酚系抗氧化劑係從使用來作為習知潤滑油之抗氧化劑之公知的酚系抗氧化劑中，可適宜選擇任意者而使用。此酚系抗氧化劑可舉例如 2,6-二第三丁基-4-甲基酚、2,6-二第三丁基-4-乙基酚、2,4,6-三第三丁基酚、2,6-二第三丁基-4-烴基甲基酚、2,6-二第三丁基酚、2,4-二甲基-6-第三丁基酚、2,6-二第三丁基-4-（N,N-二甲基胺基甲基）酚；2,6-二第三丁基-戊基-4-甲基酚；4,4'-亞甲基雙（2,6-二第三丁基酚）、4,4'-雙（2,6-二第三丁基酚）、4,4'-雙（2-甲基-6-第三丁基酚）、2,2'-亞甲基雙（4-乙基-6-第三丁基酚）、2,2'-亞甲基雙（4-甲基-6-第三丁基酚）、4,4'-丁撐基雙（3-甲基-6-第三丁基酚）、4,4'-異丙撐基雙（2,6-二-第三丁基酚）、2,2'-亞甲基雙（4-甲基-6-壬基酚）、2,2'-異丁撐基雙（4,6-二甲基酚）、2,2'-亞甲基雙（4-甲基-6-環己基酚）、2,4-二甲基-6-第三丁基酚、4,4'-硫雙（2-甲基-6-第三丁基酚）、4,4'-硫雙（3-甲基-

6-第三丁基酚)、2,2'-硫雙(4-甲基-6-第三丁基酚)、雙(3-甲基-4-烴基-5-第三丁基苯甲基)硫醚、雙(3,5-二第三丁基-4-烴基苯甲基)硫醚、2,2'-硫-二乙撐基雙[3-(3,5-二第三丁基-4-烴基苯基)丙酸脂]、十三碳烷基-3-(3,5-二第三丁基-4-烴基苯基)丙酸脂、季戊四醇-四[3-(3,5-二第三丁基-4-烴基苯基)丙酸酯]、辛基-3-(3,5-二第三丁基-4-烴基苯基)丙酸酯、十八碳烷基-3-(3,5-二第三丁基-4-烴基苯基)丙酸酯、辛基-3-(3-甲基-5-第三丁基-4-烴基苯基)丙酸酯等作為較佳之例。

另外，胺系抗氧化劑係從使用來作為習知潤滑油之抗氧化劑之公知的胺系抗氧化劑中，可適宜選擇任意者而使用。此胺系抗氧化劑係例如二苯基胺系者。具體上係可舉例如二苯基胺或單辛基二苯基胺、單壬基二苯基胺、4,4'-二丁基二苯基胺、4,4'-二己基二苯基胺、4,4'-二辛基二苯基胺、4,4'-二壬基二苯基胺、四丁基二苯基胺、四己基二苯基胺、四辛基二苯基胺、四壬基二苯基胺等之具有碳數3~20的烷基之烷基化二苯基胺等，及蔡基胺系者，具體上可舉例如 α -苯基胺、苯基- α -苯基胺、進而丁基苯基- α -苯基胺、己基苯基- α -苯基胺、辛基苯基- α -苯基胺、壬基苯基- α -苯基胺等之碳數3~20之烷基取代苯基- α -苯基胺等。此等之中，從蔡基胺系就效果而言宜為二苯基胺者，尤其，適宜為具有碳數3~20之烷基的烷基二苯基胺，尤其宜為4,4'-二(C3~C20烷基)二苯基胺。

在本組成物中係亦可使用 1 種前述酚系抗氧化劑，亦可組合 2 種以上而使用。又，亦可使用 1 種前述胺系抗氧化劑，亦可組合 2 種以上而使用。進一步更宜組合酚系抗氧化劑 1 種以上與胺系抗氧化劑 1 種以上而使用。

抗氧化劑之含量係從效果及經濟性之均衡等而言，依據組成物全量，宜為以 0.05～7 質量%，更宜為以 0.05～5 質量%之範圍來選定。

在本組成物中係其他可適當含有各種之添加劑例如黏度指數提昇劑、流動點降低劑、防鏽劑、金屬防腐蝕劑、消泡劑、界面活性劑等。

黏度指數提昇劑可舉例如聚甲基丙烯酸酯、分散型聚甲基丙烯酸酯、烯烴系共聚物（例如，乙烯-丙烯共聚物等）、分散型烯烴系共聚物、苯乙烯系共聚物（例如苯乙烯-二烯共聚物、苯乙烯-異戊二烯共聚物等）等。此等黏度指數提昇劑之調配量從調配效果而言，就組成物全量基準，為 0.5～15 質量%左右，更宜為 1～10 質量%。

流動點降低劑係可舉例如乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、氯化石蠟與萘之縮合物、氯化石蠟與酚之縮合物、聚甲基丙烯酸酯、聚烷基苯乙烯等，例如宜使用質量平均分子量為 5000～50000 左右的聚甲基丙烯酸酯。此等係就組成物全量基準，以 0.1～5 質量%之比率使用。

防鏽劑可舉例如石油磺酸酯、烷基苯磺酸酯、二壬基萘磺酸酯、烯烴基琥珀酸酯、及多價醇酯等。此等之防鏽劑的調配量係從調配效果而言，就組成物全量基準，以

0.01 ~ 1 質量%左右，更宜為 0.05 ~ 0.5 質量%。

金屬惰性化劑可舉例如苯並三唑系、甲苯基三唑系、噻二唑系、及咪唑系化合物等。此等金屬惰性化劑的較佳調配量係從調配效果而言，就組成物全量基準，以 0.01 ~ 1 質量%左右，更宜為 0.01 ~ 0.5 質量%。

消泡劑可舉例如聚矽氧、氟聚矽氧、及氟烷基醚等。消泡劑從消泡效果及經濟性之均衡等而言，依據組成物全量，宜含有 0.005 ~ 0.1 質量%左右。

界面活性劑可舉例如聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、及聚氧乙烯烷基萘基醚等之聚烯烴甘醇系非離子系界面活性劑等。

在本組成物中係磷含量宜為 0.1 質量%以下。若磷含量為 0.1 質量%以下，可抑制淨化排氣之觸媒的性能降低。較佳之磷含量為 0.08 質量%以下，更宜為 0.05 質量%以下。磷含量係只要依據例如 JPI (Japan Petroleum Institute ; 以下相同) -5S-38-92 而測定即可。

又，硫酸灰分宜為 1 質量%以下。若硫酸灰分為 1 質量%以下，與前述同樣地，可抑制淨化排氣之觸媒的性能降低。在柴油引擎中係可抑制以灰化之蓄積所產生的 DPF 的塞網，DPF 之壽命變長。更佳之硫酸灰分為 0.8 質量%以下，更宜為 0.5 質量%以下。又，此硫酸灰分謂於燃燒試料所產生之碳化殘留物中加入硫酸而加熱，形成恆量之灰分，為瞭解潤滑油組成物中之金屬系添加劑的大概量。硫酸灰分量係只要依據例如 JIS K2272 而測定即可。

【實施方式】

[實施例]

其次，藉實施例更詳細說明本發明，但本發明係不受此等之例而任何限定者。

[實施例 1、2、比較例 1~4]

調製具有表 1 所示之調配組成的潤滑油組成物，評估長換性及耐摩耗性。又，一併亦確認有關耐熱性。又，就參考例而言，以成為相當 JASO (Japan Automobile Standard Organization, 以下相同)。DL-1 規格的油之方式，亦顯示調配金屬系清淨劑與 ZnDTP 作為添加劑之例。

使用於潤滑油組成物之調製的各成分之詳細內容係如下般。

(1) 潤滑油基油 A：聚- α -烯烴、40℃動態黏度： $63\text{mm}^2/\text{s}$ 、100℃動態黏度： $9.8\text{mm}^2/\text{s}$ 、黏度指數：139

(2) 潤滑油基油 B：氫化精製礦油 (100N)、40℃動態黏度： $21.0\text{mm}^2/\text{s}$ 、100℃動態黏度： $4.5\text{mm}^2/\text{s}$ 、黏度指數：127

(3) 潤滑油基油 C：氫化精製礦油 (500N)、40℃動態黏度： $90.5\text{mm}^2/\text{s}$ 、100℃動態黏度： $10.89\text{mm}^2/\text{s}$ 、黏度指數：107

(4) 二硫 A：雙(正辛氧基羰基甲基)二硫、化合物中

之硫含量：15.8 質量 %

(5) 二硫 B：雙（正四氧羰基甲基）二硫、化合物中之硫含量：20.78 質量 %

(6) 無灰分散劑 A：具有數目平均分子量 950 的聚丁烯基之未含硼的烯烴基琥珀酸鹽亞胺、化合物中之氮含量：2.1 質量 %。

(7) 無灰分散劑 B：具有數目平均分子量 950 的聚丁烯基之硼改性的烯烴基琥珀酸鹽亞胺、化合物中之氮含量：1.8 質量 %、化合物中之硼含量：2.1 質量 %。

(8) 金屬系清淨劑 A：過鹼性鈣水楊酸酯、鹼基（過氯酸法）：170mgKOH/g、化合物中之鈣含量：6.1 質量 %

(9) ZnDTP：第 2 級烷基型二烷基二硫磷酸鋅（鋅含量：7.9 質量 %、磷含量：7.2 質量 %、硫含量：15.0 質量 %）、與第 1 級烷基型二烷基二硫磷酸鋅（鋅含量：8.9 質量 %、磷含量：7.4 質量 %、硫含量：15.0 質量 %）、就磷之質量比以 1：4 之比率進行混合者。

(10) 抗氧化劑：單丁基苯基單辛基苯基胺、4,4'-亞甲基雙（2,6-二第三丁基酚）、及、十八碳烷基 3（3,5-二第三丁基-4-羥基苯基）丙酸酯分別以質量比 1：2：2 之比率進行混合者。

(11) 其他之添加劑：金屬惰性化劑（烷基苯並三唑）、聚矽氧系消泡劑

有關各潤滑油組成物之長換性、耐摩耗性及耐熱性係如以下般做法而評估。結果表示於表 1 中。

（長換性）

以比較初期鹼價及內燃機關用潤滑油氧化安定度試驗（Indiana Stirring Oxidation Test，以下略稱為 ISOT）後的鹼價來進行評估。

- ・ 鹼價：依據 JIS K 2501（鹽酸法）
- ・ ISOT：依據 JIS K 2514（165.5℃、96 小時）

（耐摩耗性）

使用日產（KA24E），而藉動閥系摩耗試驗（Cam nose 摩耗試驗，依據 JASO M328-95）進行評估。

（耐熱性）

藉由在 280℃ 中之加熱管試驗（依據 JPI-5S-55-99），以 0～10 點之色刻度進行評估。

[表 1]

		實施例 1	實施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	參考例
配合組成 ¹⁾	潤滑油基油 A (PAO)	剩餘部分	剩餘部分	剩餘部分	剩餘部分	-	-	-
	潤滑油基油 B (100N 鑽油)	-	-	-	-	剩餘部分	剩餘部分	剩餘部分
	潤滑油基油 C (500N 鑽油)	-	-	-	-	5.00	5.00	5.00
	二硫 A (S 換算 質量 ppm)	1200	-	-	-	-	-	-
	二硫 B (S 換算 質量 ppm)	-	1200	-	-	-	-	-
	無灰分散劑 A (N 換算 質量 ppm)	400	400	1750	-	250	250	250
	無灰分散劑 B (B 換算 質量 ppm)	1700	1700	-	2150	400	400	400
	金屬系清淨劑 A (Ce 換算 質量 ppm)	-	-	-	-	-	1000	1000
	ZnDTP (P 換算 質量 ppm)	-	-	-	-	-	-	750
	抗氧化劑	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
鹽基價 (mgKOH/g)	其他	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
	合計	100	100	100	100	100	100	100
	初期	3.1	3.1	3.1	3.1	0.3	4.1	4.1
	ISOT @ 165.5°C、96 小時後	0.42	0.40	0.10	0.13	0.00	1.50	0.36
	依據 JASO M328-95	2.8	3.5	-	-	-	51.9	5.1
動閥系摩擦試驗 (μm)								
加熱管試驗 (優點評估)	依據 JPI-5S-55-99	10.0	10.0	1.0	10.0	10.0	10.0	8.5

1) 無單位者均為質量%



[評估結果]

從表 1 之評估結果可知，在使用本發明之潤滑油組成物的實施例 1、2 中係儘管不含有金屬系清淨劑或 ZnDTP，但長換性及耐摩耗性優。又，即使在耐熱性實用上亦無任何問題之程度。

然而，比較例 1、2 係從參考例除去金屬系清淨劑及 ZnDTP 之系。又，就無灰系分散劑而言，為只以未含有硼之分散劑與硼改性分散劑之任一者進行調整者。任一者，雖可提昇鹼價，但在比較例 1 中係耐熱性不充分，在比較例 2 中係長換性會降低。

又比較例 3 亦從參考例除去金屬系清淨劑及 ZnDTP 清淨劑之系，但就無灰系分散劑而言，調配未含硼之分散劑與硼改性分散劑之兩者。然而，長換性不充分。

又，比較例 4 係從參考例除去耐摩耗劑之 ZnDTP 的系，但長換性係充分，但耐摩耗性會大幅惡化。

十、申請專利範圍

1. 一種內燃機用潤滑油組成物，其特徵在於含有：

潤滑油基油、

(A) 以下述式 (1) 及 / 或下述式 (2) 所示之二硫化化合物、

(B) 於側鏈具有數目平均分子量 500 ~ 3000 之烷基或烯烴基之未含硼的無灰系分散劑、與

(C) 於側鏈具有數目平均分子量 500 ~ 4000 之烷基或烯烴基之含硼的無灰系分散劑；

前述 (A) 成分之二硫化化合物之含量在組成物全量基準中，以硫量換算為 0.01 ~ 0.5 質量 %，

源自前述 (B) 成分之氮成分以組成物全量基準為 50 ~ 4000 質量 ppm，

源自前述 (C) 成分之硼成分以組成物全量基準為 50 ~ 3000 質量 ppm，



(式中， R^1 及 R^2 係分別獨立地為亦可含有氧原子、硫原子、或氮原子的碳數 1 ~ 30 的烴基； A^1 及 A^2 係分別獨立地為 CR^3R^4 或 $CR^3R^4-CR^5R^6$ 所示之基， $R^3 \sim R^6$ 係分別獨立地表示氫原子或碳數 1 ~ 20 的烴基)



(式中， R^7 、 R^8 、 R^{12} 及 R^{13} 係分別獨立地為可含有氧原子、硫原子、或氮原子的碳數 1 ~ 30 的烴基； $R^9 \sim R^{11}$ 及 $R^{14} \sim R^{16}$ 係分別獨立地表示氫或碳數 1 ~ 5 的烴基)。

2.如申請專利範圍第 1 項之內燃機用潤滑油組成物，其中不含有金屬系清淨劑。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之內燃機用潤滑油組成物，其中前述（B）成分為烷基或烯烴基琥珀酸鹽亞胺、脂肪酸鹽胺、烷基或烯烴基苯甲基胺之至少任一者。

4.如申請專利範圍第 1 或 2 項之內燃機用潤滑油組成物，其中使前述（C）成分為烷基或烯烴基琥珀酸鹽亞胺、脂肪酸鹽胺、烷基或烯烴基苯甲基胺之至少任一者進行硼改性者。