

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380102921.9

[51] Int. Cl.

*C10M 161/00 (2006.01)*

*C10M 133/00 (2006.01)*

*C10M 143/00 (2006.01)*

*C10M 145/10 (2006.01)*

*C10M 149/00 (2006.01)*

*C10N 20/02 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2009年1月28日

[11] 授权公告号 CN 100455646C

[51] Int. Cl. (续)

*C10N 20/04 (2006.01)*

*C10N 30/06 (2006.01)*

*C10N 40/04 (2006.01)*

[22] 申请日 2003.10.31

[21] 申请号 200380102921.9

[30] 优先权

[32] 2002.11.5 [33] JP [31] 321754/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/014032 2003.10.31

[87] 国际公布 WO2004/041977 日 2004.5.21

[85] 进入国家阶段日期 2005.5.8

[73] 专利权人 新日本石油株式会社

地址 日本国东京都

[72] 发明人 有本直纯 大川哲夫

[56] 参考文献

CN1022652A 1988.12.7

US2001/0010293A 2001.8.2

审查员 张建国

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 龙 淳 邸万杰

权利要求书 2 页 说明书 18 页

[54] 发明名称

润滑油组合物

[57] 摘要

本发明提供一种润滑油组合物，该润滑油组合物是，在(A)由矿物油、合成油或它们的混合油构成的润滑油基础油中，配合(B)以组合物总量为基准、氮含量为0.01~0.20重量%的具有至少1个数均分子量为900以上的烷基或链烯基的含氮化合物和/或其衍生物、以及(C)重均分子量为40,000以下的粘度指数提高剂，使得组合物的粘度指数为160以上，而且，组合物在40℃下的运动粘度为20~30mm<sup>2</sup>/s。由此，该组合物是低粘度的，即使在初期和长期使用后也能够维持抗摩耗性，特别适合于在自动变速器或无级变速器中使用。

1.一种润滑油组合物，其特征在于：

在(A)由矿物油、合成油或它们的混合油构成的润滑油基础油中，配合(B)以组合物总量为基准、氮含量为0.01~0.20质量%的具有至少1个数均分子量为900以上的烷基或链烯基的含氮化合物和/或其衍生物、以及(C)重均分子量为40,000以下的粘度指数提高剂，使得组合物的粘度指数为160以上，而且，组合物在40℃下的运动粘度为20~30mm<sup>2</sup>/s。

2.根据权利要求1所述的润滑油组合物，其特征在于：所述成分(B)是具有2个数均分子量为1200以上的烷基或链烯基的含氮化合物和/或其衍生物。

3.根据权利要求1所述的润滑油组合物，其特征在于：作为所述成分(B)，必须含有以组合物总量为基准、硼含量为0.002质量%以上的具有至少一种数均分子量为900以上的烷基或链烯基的含氮化合物的硼改性化合物。

4.根据权利要求3所述的润滑油组合物，其特征在于：所述硼改性化合物，是具有至少1个数均分子量为1200以上的烷基或链烯基的含氮化合物的硼改性化合物。

5.根据权利要求3所述的润滑油组合物，其特征在于：所述硼改性化合物，是具有2个数均分子量为1200以上的烷基或链烯基的含氮化合物的硼改性化合物。

6.根据权利要求3所述的润滑油组合物，其特征在于：所述硼改性化合物，是具有2个数均分子量为1700以上的烷基或链烯基的含氮化合物的硼改性化合物。

7.根据权利要求3~6中任一项所述的润滑油组合物，其特征在于：

所述硼改性化合物中的硼和氮的质量比（B/N比）为 0.01~3。

8.根据权利要求 1 所述的润滑油组合物,其特征在于:所述成分(B)由具有数均分子量为 2000 以上的聚(异)丁烯基的双型琥珀酰亚胺的硼改性化合物构成。

9.根据权利要求 1 所述的润滑油组合物,其特征在于:所述成分(B)是同时使用具有数均分子量为 900 以上、小于 2000 的聚(异)丁烯基的双型琥珀酰亚胺和具有数均分子量为 2000 以上的聚(异)丁烯基的双型琥珀酰亚胺的硼改性化合物而成。

10.根据权利要求 1~6、8、9 中任一项所述的润滑油组合物,其特征在于:该润滑油组合物用于自动变速器或无级变速器中。

11.权利要求 1~9 所述的润滑油组合物在自动变速器或无级变速器中的应用。

12.一种维持自动变速器或无级变速器的抗摩耗性的方法,其特征在于:使用权利要求 1~9 中任一项所述的润滑油组合物。

## 润滑油组合物

### 技术领域

本发明涉及润滑油组合物，更详细地说涉及抗摩耗性优异、特别是能够长期维持抗摩耗性的低粘度润滑油组合物。

### 背景技术

近年来，以环境问题为背景，削减二氧化碳的排放量已成为当务之急，汽车的油耗改善，目前也在提高，这已成为重要课题。对于汽车油耗改善的对策，使所使用的润滑油低粘度化，降低搅拌阻力，以及，使用摩擦降低剂，降低边界润滑油区域的摩擦都被认为是有效的，提高了效果。

在低粘度的内燃机用润滑油中，提出了配合高分子量的粘度指数提高剂的或者进一步使用有机钼化合物等摩擦降低剂的节省油耗的发动机油（例如参照特开 2001-181664）。而在变矩器、湿式离合器、齿轮轴承机构、油泵和油压控制机构构成的自动变速器中，由于需要使湿式离合器的摩擦特性最优化，所以通常不使用有机钼化合物之类的摩擦降低剂，而认为润滑油的低粘度化是有效的，通过变矩器或油泵的搅拌阻力的降低可期待油耗改善。但是，润滑油的低粘度化，由于会直接造成抗摩耗性恶化，所以，低粘度化产生的油耗改善和抗摩耗性难以兼得，必然是抗摩耗性是优先的。

作为现有的汽车用变速机油来说，已公开了将合成油和/或矿物油系的润滑油基础油、抗摩耗剂、超压剂、金属系清净剂、无灰分散剂、摩擦调整剂等进行最优化地配合、作为能够长期维持变速特性等各种性能的汽车用变速机油（例如参照特开平 3-39399 号、特开平 7-268375 号、特开 2000-63869 号公报）。而作为粘度指数提高剂来说，通常平均分子量从 1,000~1,000,000 的范围内选择，但作为配合低分子量的粘度指数提高剂的润滑油来说，已公开了如下这样的自动变速机油组合物，例如，同时使用 1~15 重量%的数均分子量为 1,000~10,000 的单烯

烃聚合物或共聚物和 1~5 质量%的平均分子量为 5,000~50,000 的饱和脂肪族一元醇与甲基丙烯酸酯的共聚物的自动变速机油组合物（参照特开昭 61-9497 号公报）；含有 3~5 重量%的数均分子量为 26,000~40,000 的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的半合成的自动变速机油组合物（参照特开平 1-168798 号公报）；或，含有 27 重量%~34 重量%的数均分子量为 19,000~23,000 的聚甲基丙烯酸酯的半合成的自动变速机油组合物（参照特开平 1-271494 号公报）。

但是，这些组合物中的任何一种，由于不是以改善油耗为目的，所以其运动粘度高，对于作为使润滑油低粘度化时的最重要的课题的初期及长期使用时的对抗摩耗性的影响来说，不仅完全没有研究，也没有充分研究粘度指数提高剂与其它添加剂的最优化。而且，现在市场上的汽车用自动变速机油的运动粘度，在 40℃下，通常在 30~50mm<sup>2</sup>/s 的范围内，因此认为油耗改善和抗摩耗性两者都优异的低粘度变速机油实质上不存在。

## 发明内容

本发明是鉴于上述这样的情况而提出的，其目的在于提供一种低粘度、同时在初期及长期使用后都具有充分的抗摩耗性的润滑油组合物，特别是适合于自动变速器用或无级变速器用的低粘度的润滑油组合物。

本发明人等人，为了解决上述课题而进行了深入研究，结果发现，将特定的含氮化合物和特定分子量的粘度指数提高剂进行最佳配合得到的低粘度的润滑油组合物，能够解决上述课题，从而完成了本发明。

即，本发明的润滑油组合物，其特征在于，在（A）由矿物油、合成油或它们的混合油构成的润滑油基础油中，配合（B）以组合物总量为基准、氮含量为 0.01~0.20 重量%的具有至少 1 个数均分子量为 900 以上的烷基或链烯基的含氮化合物和/或其衍生物、以及（C）重均分子量为 40,000 以下的粘度指数提高剂，使得组合物的粘度指数为 160 以上，而且，组合物在 40℃下的运动粘度为 20~30mm<sup>2</sup>/s。

上述成分（B），优选是具有 2 个数均分子量为 1200 以上的烷基或链烯基的含氮化合物和/或其衍生物。

本发明的润滑油组合物，作为上述成分（B），优选必须含有以组合物总量为基准、硼含量为 0.002 质量%以上的具有至少 1 个数均分子量为 900 以上的烷基或链烯基的含氮化合物的硼改性化合物。

上述硼改性化合物优选是具有至少 1 个数均分子量为 1200 以上的烷基或链烯基的含氮化合物的硼改性化合物。

上述硼改性化合物优选是具有 2 个数均分子量为 1200 以上的烷基或链烯基的含氮化合物的硼改性化合物。

上述硼改性化合物优选是具有 2 个数均分子量为 1700 以上的烷基或链烯基的含氮化合物的硼改性化合物。

上述硼改性化合物中的硼与氮的质量比（B/N 比）优选为 0.01~3。

上述成分（B）优选由具有数均分子量为 2000 以上的聚（异）丁烯基的双型琥珀酰亚胺的硼改性化合物构成。

上述成分（B）优选是同时使用具有数均分子量为 900 以上、小于 2000 的聚（异）丁烯基的双型琥珀酰亚胺和具有数均分子量为 2000 以上的聚（异）丁烯基的双型琥珀酰亚胺的硼改性化合物。

本发明的润滑油组合物优选用于自动变速器或无级变速器。

本发明是自动变速器或无级变速器的抗摩耗性维持方法，其特征在于，使用上述润滑油组合物。

## 具体实施方式

下面详细地说明本发明。

本发明中的成分（A），是由矿物油、合成油或它们的混合物组成的基础油，并没有特别的限制，只要是通常作为润滑油组合物的基础油所使用的，无论是矿物油还是合成油都能够使用。

若例示矿物油系基础油，则可以举出将原油进行常压蒸馏及减压蒸馏得到的润滑油馏分进行脱溶剂、溶剂抽提、加氢分解、溶剂脱蜡、接触脱蜡、加氢精制、硫酸洗涤、白土处理等精制处理等进行适当组合精制的石蜡系、环烷系等矿物油系润滑油基础油或正构石蜡等。

若例示合成油系基础油，则可以举出聚- $\alpha$ -烯烃（聚丁烯、1-辛烯低聚物、1-癸烯低聚物、乙烯-丙烯低聚物等）及其加氢物、异丁烯低聚物及其加氢物、异石蜡烃、烷基苯、烷基萘、二酯（戊二酸二（十

三烷)酯、己二酸二-2-乙基己酯、己二酸二异癸酯、己二酸二(十三烷)酯、癸二酸二-2-乙基己酯等)、多元醇酯(辛酸三羟甲基丙酯、壬酸三羟甲基丙酯、季戊四醇 2-乙基己酸酯、季戊四醇壬酸酯等)、聚氧亚烷基二醇、二烷基二苯基醚、聚苯醚等。

本发明的润滑油基础油,是2种以上的矿物油系基础油或2种以上的合成油系基础油的混合物也是无妨的,是矿物油系基础油和合成油系基础油的混合物也是无妨的。上述混合物中的2种以上基础油的混合比可以任意选择。

本发明中的这些润滑油基础油,其粘度没有特别的限制,但在100℃温度下的运动粘度的下限值为 $1\text{mm}^2/\text{s}$ ,优选为 $2\text{mm}^2/\text{s}$ ,另一方面,希望在100℃温度下的运动粘度的上限值为 $5\text{mm}^2/\text{s}$ ,优选为 $4\text{mm}^2/\text{s}$ ,特别优选为 $3.5\text{mm}^2/\text{s}$ 。通过使润滑油基础油在100℃温度下的运动粘度为 $1\text{mm}^2/\text{s}$ 以上,所以所形成的油膜是充分的,润滑性更为优异,能够得到在高温条件下基础油的蒸发损失更小的润滑油组合物。另一方面,通过使100℃下的运动粘度为 $5\text{mm}^2/\text{s}$ 以下,则能够得到由于减小了流体阻力而使润滑部位的摩擦阻力更小的润滑油组合物。

本发明中的这些润滑油基础油,对其粘度指数没有特别的限制,但希望其粘度指数为80以上,优选为90以上,特别优选为110以上。通过使粘度指数为80以上,能够得到在长期使用后抗摩耗性优异的组合物。

本发明的成分(B),是具有至少一个数均分子量为900以上的烷基或链烯基的含氮化合物和/或其衍生物,可以将其中任意选择的一种或两种以上进行配合。

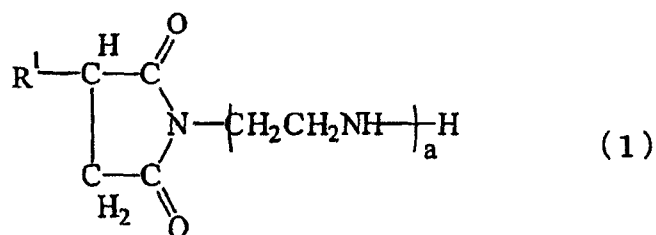
作为成分(B)来说,可以具体地举出例如选自下述的(B-1)、(B-1)和(B-1)中的1种或2种以上的化合物等。

(B-1)具有至少一个数均分子量为900以上的烷基或链烯基的琥珀酰亚胺或其衍生物。

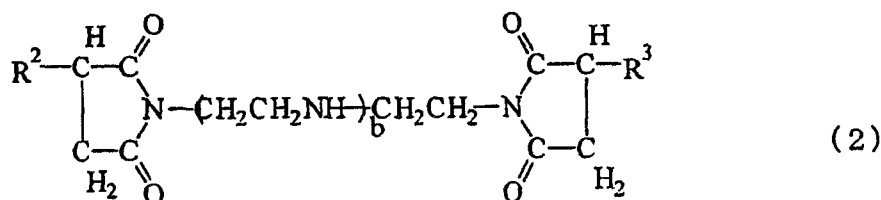
(B-2)具有至少一个数均分子量为900以上的烷基或链烯基的苜胺或其衍生物。

(B-3)具有至少一个数均分子量为900以上的烷基或链烯基的多胺或其衍生物。

作为上述 (B-1) 琥珀酰亚胺来说, 可以具体地举出用下述式 (1) 或 (2) 中所示的化合物等。



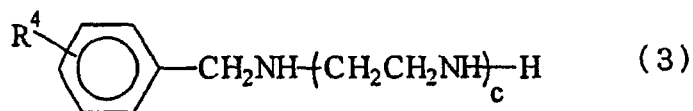
在上述式 (1) 中,  $\text{R}^1$  表示数均分子量为 900 以上的烷基或烯基,  $a$  表示 1~5、优选为 2~4 的整数。



在上述式 (2) 中,  $\text{R}^2$  和  $\text{R}^3$  各自分别表示数均分子量为 900 以上的烷基或链烯基,  $b$  表示 0~4、优选为 1~3 的整数。

所谓琥珀酰亚胺, 是在亚胺化时, 在多胺的一端加合上琥珀酸酐, 成为式 (1) 的所谓单型琥珀酰亚胺, 以及多胺的两端加合上琥珀酸酐, 成为式 (2) 的所谓双型琥珀酰亚胺, 作为成分 (B-1) 来说, 任何一种都是可以使用的, 但为了在初期和长期使用后也容易维持抗摩耗性, 优选是双型即具有 2 个数均分子量为 900 以上的烷基或链烯基的琥珀酰亚胺。

作为上述 (B-2) 苜胺来说, 更具体地举出下述式 (3) 表示的化合物等。

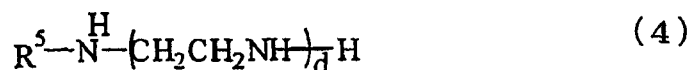


在上述式 (3) 中,  $\text{R}^4$  表示数均分子量为 900 以上的烷基或烯基,  $c$  表示 1~5、优选为 2~4 的整数。

此苜胺的制造方法没有任何的限定, 可以通过例如使丙烯低聚物、聚丁烯、乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物等聚烯烃与苯酚反应得到烷基酚, 然后使

其与甲醛和二乙三胺、三乙四胺、四乙五胺、五乙六胺等多胺反应而得到。

作为上述的(B-3)多胺来说,更具体地可以举出用下述式(4)表示的化合物等。



在上述式(4)中, $R^5$ 表示数均分子量为900以上的烷基或烯基, $d$ 表示1~5、优选为2~4的整数。

此多胺的制造方法没有任何的限定,但可以通过例如使丙烯低聚物、聚丁烯、乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物等聚烯烃进行氯化,然后使其与氨、乙二胺、二乙三胺、三乙四胺、四乙五胺、五乙六胺等多胺反应而得到。

作为成分(B)中的上述琥珀酰亚胺、苜胺、多胺等含氮化合物衍生物来说,例如可以具体地举出:使上述含氮化合物与碳原子数为2~30的单羧酸(脂肪酸等)或草酸、邻苯二甲酸、偏苯三酸、均苯四酸等碳原子数为2~30的多羧酸或其酸酐或酯化合物、碳原子数为2~6的环氧烷、碳酸羟基(聚)氧亚烷基酯等相作用,将残存的一部分或全部氨基和/或亚氨基中和、再酰胺化得到的所谓酸改性化合物;将如上所述的含氮化合物与硼酸、硼酸盐或硼酸酯等硼化合物相作用,将残存的一部分或全部氨基和/或亚氨基中和、再酰胺化得到的所谓硼改性化合物;将如上所述的含氮化合物与硫化物相作用得到的硫改性化合物;以及将如上所述的含氮化合物与选自酸改性、硼改性和硫改性中的2种以上改性组合的改性化合物等。

作为本发明的成分(B)中的数均分子量为900以上的烷基或链烯基来说,可以是直链状的也可以是分支状的,但具体地说,可以举出从丙烯、1-丁烯、异丁烯等烯烃的低聚物或乙烯和丙烯的共低聚物衍生的分支状烷基或分支状链烯基等,优选是聚(异)丁烯基,其数均分子量优选为1200以上,更优选为1700以上,更优选为2000以上,特别优选为2300以上。其数均分子量,其上限没有特别的限制,优选为5000以下,更优选为3500以下,特别优选为3000以下。当使烷基或链烯基的数均分子量为900以上时,容易维持长期使用后的抗摩耗

性，而当使之成为 5000 以下时，能够得到组合物低温流动性优异的组合物。

成分 (B) 的含氮化合物的含氮量是任意的，但从抗摩耗性、氧化稳定性和摩擦特性等的观点出发，通常希望使用的此含氮量为 0.01~10 质量%，优选为 0.1~10 质量%。

作为本发明的润滑油组合物中的成分 (B) 来说，为了容易维持抗摩耗性，更优选可以使用具有上述的数均分子量的烷基或链烯基琥珀酰亚胺。如上所述数均分子量、特别是数均分子量为 2000 以上的烷基或链烯基琥珀酰亚胺的硼改性化合物，由于在初期和长期使用后的抗摩耗性是最为优异的，所以特别优选必须含有该硼改性化合物。

上述含氮化合物的硼改性化合物中的硼和氮的质量比 (B/N 比) 没有特别的限制，通常为 0.01~3，但优选为 0.05 以上，更优选为 0.1 以上，更优选为 0.2 以上，而优选为 1 以下，更优选为 0.8 以下，更优选为 0.6 以下。当将硼改性化合物的 B/N 比选择在上述范围内时，能够得到在初期和长期使用后抗摩耗性优异的组合物。而在将上述含氮化合物及其硼改性化合物同时使用的情况下，例如在同时使用具有数均分子量为 900~2000 (不含 2000) 的聚(异)丁烯基的双型琥珀酰亚胺和具有数均分子量为 2000 以上的双型聚(异)丁烯基琥珀酰亚胺的硼改性化合物的情况下，能够协同地提高初期和长期使用后的抗摩耗性。即使在此情况下，也优选将源于硼改性化合物的硼和源于成分 (B) 的总氮的质量比都调整在上述范围内。

在本发明的润滑油组合物中，成分 (B) 的含量的下限值，以润滑油组合物总量为基准，以氮量计，为 0.01 质量%，优选为 0.02 质量%，而其含量的上限值，以润滑油组合物总量为基准，以氮量计，为 0.2 质量%，优选为 0.18 质量%。在成分 (B) 的含量、以润滑油组合物总量为基准、以氮量计、不到 0.01 质量%的情况下，难以维持因含有成分 (B) 造成的长期使用后的抗摩耗性，而在超过 0.2 质量%的情况下，由于润滑油组合物的低温流动性恶化，都是不优选的。在成分 (B) 是具有 2 个数均分子量为 1200 以上的烷基或链烯基的情况下，其含量的上限值也可以在 0.07 质量%以下，而如果是在具有 2 个数均分子量为 2000 以上的烷基或链烯基的含氮化合物的情况下，即使在 0.04 质量

%以下也能够显示出充分的抗摩耗性。

作为成分(B),在必须含有含氮化合物的硼改性化合物的情况下,其含量的下限,以硼量计,优选为0.002质量%以上,更优选为0.004质量%以上,特别优选为0.008质量%以上。而其含量的上限值,以硼量计,优选为0.05质量%以下,更优选为0.02质量%以下,特别优选为0.015质量%以下。只要将作为成分(B)的硼改性化合物的硼含量置于上述优选的范围内,在初期和长期使用后也能够维持更为优异的抗摩耗性。

在本发明中的成分(C)是重均分子量为40,000以下的粘度指数提高剂,具体可以举出重均分子量40,000以下的非分散型粘度指数提高剂和/或分散型粘度指数提高剂等。

作为非分散型粘度指数提高剂来说,具体地可以举出选自用下述式(5)、(6)和(7)表示的化合物中的1种或2种以上的单体(C-1)的共聚物或其加氢物等。另一方面,作为分散型粘度指数提高剂来说,具体地可以举出在选自用通式(8)和(9)表示的化合物之中的2种以上的单体的共聚物或其加氢物上导入含氧基而成的分散型粘度指数提高剂、或选自用通式(5)~(7)表示的化合物之中的1种或2种以上的单体(C-1)和选自用通式(8)和(9)表示的化合物之中的1种或2种以上的单体(C-2)的共聚物或其加氢物等。



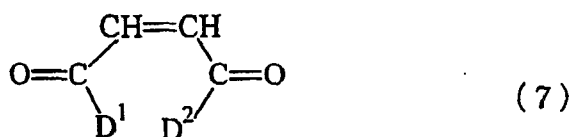
在上述式(5)中, $\text{R}^6$ 表示氢或甲基, $\text{R}^7$ 表示碳原子数为1~18的烷基。

作为表示 $\text{R}^7$ 的碳原子数为1~18的烷基来说,具体地可以举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基等(这些烷基可以是直链状的,也可以是分支状的)。

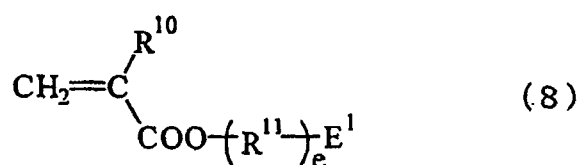


在上述式(6)中,  $\text{R}^8$ 表示氢或甲基,  $\text{R}^9$ 表示碳原子数为1~12的烃基。

作为表示  $\text{R}^9$  的碳原子数为1~12的烃基来说, 具体地可以举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基等烷基(这些烷基可以是直链状的, 也可以是分支状的); 丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基、十一烯基、十二烯基等烯基(这些烯基可以是直链状的, 也可以是分支状的, 双键的位置是任意的); 环戊基、环己基、环庚基等碳原子数为5~7的环烷基; 甲基环戊基、二甲基环戊基、甲基乙基环戊基、二乙基环戊基、甲基环己基、二甲基环己基、甲基乙基环己基、二乙基环己基、甲基环庚基、二甲基环庚基、甲基乙基环庚基、二乙基环庚基等碳原子数为6~11的烷基环烷基(这些烷基在环烷基上取代的位置是任意的); 苯基、萘基等芳基: 甲苯基、二甲苯基、乙基苯基、丙基苯基、丁基苯基、戊基苯基、己基苯基等碳原子数为7~12的各种烷基芳基(这些烷基可以是直链状的, 也可以是分支状的, 在芳基上的取代位置是任意的); 苄基、苯乙基、苯丙基、苯丁基、苯戊基、苯己基等碳原子数为7~12的各种苯基烷基(这些烷基可以是直链状的, 也可以是分支状的)等。



在上述式(7)中,  $\text{D}^1$ 和 $\text{D}^2$ 各自分别表示氢原子、碳原子数为1~18的烷基醇的残基( $-\text{OR}$ :  $\text{R}$ 是碳原子数为1~18的烷基)或碳原子数为1~18的单烷基胺的残基( $-\text{NHR}$ :  $\text{R}$ 是碳原子数为1~18的烷基)。



在式(8)中,  $\text{R}^{10}$  表示氢原子或甲基,  $\text{R}^{11}$  表示碳原子数为 1~18 的亚烷基,  $\text{E}^1$  表示含有 1~2 个氮原子、0~2 个氧原子的胺残基或杂环残基。 $e$  是 0 或 1 的整数。

作为表示  $\text{R}^{11}$  的碳原子数为 1~18 的亚烷基来说, 具体地可以举出亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、亚十一烷基、亚十二烷基、亚十三烷基、亚十四烷基、亚十五烷基、亚十六烷基、亚十七烷基、亚十八烷基等(这些亚烷基可以是直链状的, 也可以是分支状的)等。

作为表示  $\text{E}^1$  的基来说, 具体地可以举出二甲基氨基、二乙基氨基、二丙基氨基、二丁基氨基、苯胺基、甲苯胺基、二甲代苯胺基、乙酰胺基、苯甲酰胺基、吗啉代基、吡咯基、吡咯啉(pyrrolino)基、吡啶基、甲基吡啶基、吡咯烷基、哌啶基、喹啉基、吡咯烷酮基(pyrrolidonyl)、吡咯烷酮并(pyrrolidono)基、咪唑啉并(imidazolyno)基、吡嗪并(pyrazino)基等。



在上述式(9)中,  $\text{R}^{12}$  表示氢原子或甲基,  $\text{E}^2$  表示含有 1~2 个氮原子、0~2 个氧原子的胺残基或杂环基。

作为表示  $\text{E}^2$  的基来说, 具体地可以举出二甲基氨基、二乙基氨基、二丙基氨基、二丁基氨基、苯胺基、甲苯胺基、二甲代苯胺基、乙酰胺基、苯甲酰胺基、吗啉代基、吡咯基、吡咯啉基、吡啶基、甲基吡啶基、吡咯烷基、哌啶基、喹啉基、吡咯烷酮基、吡咯烷酮并基、咪唑啉并基、吡嗪并基等。

作为优选的成分(C-1)的单体来说, 具体地可以举出丙烯酸碳原子数为 1~18 的烷基酯、甲基丙烯酸碳原子数为 1~18 的烷基酯、碳原

子数为 2~20 的烯烃、苯乙烯、甲基苯乙烯、马来酸酐酯、马来酰胺以及它们的混合物。

作为优选的成分 (C-2) 的单体来说, 具体地可以举出甲基丙烯酸二甲基氨基甲酯、甲基丙烯酸二乙基氨基甲酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯、2-甲基-5-乙基吡啶、甲基丙烯酸吗啉代甲酯、甲基丙烯酸吗啉代乙酯、N-乙基吡咯烷酮和它们的混合物等。

在使选自上述 (C-1) 化合物中的 1 种或 2 种以上的单体和选自 (C-2) 化合物中的 1 种或 2 种以上的单体进行共聚时, 成分 (C-1) 和成分 (C-2) 的摩尔比是任意的, 但一般在 80:20~95:5 左右。共聚反应的方法也是任意的, 但通常是在过氧化苯甲酰等聚合引发剂存在下, 通过使成分 (C-1) 和成分 (C-2) 进行自由基溶液聚合, 很容易得到共聚物。

作为成分 (C) 的具体例子来说, 可以举出非分散型和分散型聚甲基丙烯酸酯类、非分散型和分散型的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物及其加氢物、聚异丁烯及其加氢物、苯乙烯-二烯加氢共聚物、苯乙烯-马来酸酐酯共聚物以及聚烷基苯乙烯等。

在本发明中, 成分 (C) 的分子量, 以重均分子量计, 希望为 40,000 以下, 优选为 35,000 以下。若重均分子量超过 40,000 时, 则长期使用后的抗摩耗性变差, 所用是不优选的。而对成分 (C) 的重均分子量没有特别的限制, 900 以上就可以使用, 但优选为 10,000 以上, 更优选为 20,000 以上。成分 (C) 的重均分子量不到 10,000 的粘度指数提高剂, 例如重均分子量为 900~10,000 (不含 10,000) 的聚异丁烯, 提高粘度指数的效果小, 需要大量地配合, 长期使用后难以维持抗摩耗性, 所以作为成分 (C) 的重均分子量来说, 10,000 是很好的。

作为本发明中的成分 (C) 来说, 由于重均分子量为 10,000~40,000 的非分散型聚甲基丙烯酸酯, 容易维持长期使用后的抗摩耗性, 所以是特别优选的。

本发明的润滑油组合物中的成分 (C) 的含量, 希望设定得使组合物的粘度指数为 160 以上, 优选为 165 以上。另一方面, 优选对成分 (C) 的含量进行设定, 使得粘度指数的上限, 优选不到 210, 更优选

不到 190。需要含有使得组合物在 40℃ 温度下的运动粘度为 20~30mm<sup>2</sup>/s 那样的量的成分 (C)，优选含有使得其为 22~28mm<sup>2</sup>/s。在本发明中，只要组合物的粘度指数和在 40℃ 温度下的运动粘度在上述设定范围内，就可以将选自上述粘度指数提高剂中的任何 1 种或 2 种以上的化合物以任意的量进行配合，例如其含量为 1 质量%以上，优选为 5 质量%以上，特别优选为 6 质量%以上，并且，为 20 质量%以下，优选为 15 质量%以下，特别优选为 12 质量%以下。当组合物的粘度指数小于 160 时，由于长期使用后的抗摩耗性恶化，所以是不优选的，而当 40℃ 温度下的运动粘度不到上述范围时，会使初期和长期使用后的抗摩耗性恶化，在 40℃ 温度下的运动粘度超过上述范围时，由于难以得到因搅拌阻力降低产生的节油性，所以都是不优选的。

在本发明中，以成分 (A) 作为基础油，配合特定量的成分 (B)，配合成分 (C) 的量使得组合物的粘度指数为 160 以上、且组合物在 40℃ 温度下的运动粘度为 20~30mm<sup>2</sup>/s，制成低粘度的润滑油组合物，能够得到即使在初期和长期使用后抗摩耗性也优异的润滑油组合物，以提高其性能为目的，根据需要还可以配合其它种类的添加剂。作为这样的添加剂，可以举出抗摩耗剂或超压剂、金属系清净剂、摩擦调整剂、防锈剂、防腐剂、流动点降低剂、橡胶膨润剂、消泡剂、着色剂等。这些化合物可以单独使用，也可以多种组合使用。

作为在本发明的润滑油组合物中可以同时使用的抗摩耗剂或超压剂来说，可以使用硫系添加剂、磷系添加剂、硫及磷系添加剂等通常作为润滑油用的抗摩耗剂或超压剂所使用的任何化合物，例如，可以使用二硫化物类、硫化烯烃类、硫化油脂类等硫系化合物、磷酸单酯类、磷酸二酯类、磷酸三酯类、亚磷酸单酯类、亚磷酸二酯类、亚磷酸三酯类以及这些酯类和胺类或烷醇胺类的盐等磷系化合物、二硫代磷酸锌、硫代磷酸酯等硫系及磷系化合物等。这些抗摩耗剂或超压剂的含量没有特别的限定，以润滑油组合物总量为基准，通常是 0.01~5.0 质量%。

作为在本发明的组合物中可以同时使用的金属系清净剂来说，可以使用作为润滑油用的金属系清净剂通常使用的任何化合物，例如，可以在本发明的组合物中单独使用或组合使用 2 种以上的碱金属或碱

土金属的磺酸盐、酚盐、水杨酸盐、萘醇盐等。在此，作为碱金属来说，可以举出钠和钾，作为碱土金属来说，可以举出钙、镁等。作为具体的金属系清净剂来说，优选使用钙或镁的磺酸盐、酚盐、水杨酸盐。这些金属系清净剂的总碱值和含量，可以根据所要求的润滑油性能任意进行选择，而用高氯酸法测定的总碱值通常为 0~500mgKOH/g，其含量为 0.01~10 质量%。

作为在本发明的润滑油组合物中可以同时使用的摩擦调整剂来说，可以使用通常能够作为润滑油用的摩擦调整剂所使用的任何化合物，可以举出分子中具有至少一个碳原子数为 6~30 的烷基或链烯基、特别是碳原子数为 6~30 的直链烷基或直链烯基的胺化合物、脂肪酸酯、脂肪族酰胺、脂肪酸金属盐等。

作为胺化合物来说，可以举出碳原子数为 6~30 的直链状或分支状、优选是直链状的脂肪族单胺、直链状或分支状、优选是直链状的脂肪族多胺、或者这些脂肪族胺的环氧烷加合物等。作为脂肪酸酯来说，可以举出碳原子数为 7~31 的直链状或分支状、优选是直链状的脂肪酸与脂肪族一元醇或脂肪族多元醇所成的酯等。作为脂肪酰胺来说，可以举出碳原子数为 7~31 的直链状或分支状、优选是直链状的脂肪酸与脂肪族单胺或脂肪族多胺所成的酰胺等。作为脂肪族金属盐来说，可以举出碳原子数为 7~31 的直链状或分支状、优选是直链状的脂肪酸的碱土金属盐（镁盐、钙盐）或锌盐等。

在本发明中，可以含有任意量的选自这些摩擦调整剂之中的任何 1 种或 2 种以上的化合物，但其含量，以润滑油组合物为基准，通常为 0.01~5.0 质量%，优选为 0.03~3.0 质量%。

作为在本发明的润滑油组合物中可以同时使用的抗氧剂来说，只要是苯酚系化合物或胺系化合物等在润滑油中通常使用的抗氧剂，就能够使用。

具体地说，可以举出 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚等烷基酚类、亚甲基-4,4-双酚（2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚）等双酚类、苯基- $\alpha$ -萘胺等萘胺类、二烷基二苯基胺类、二-2-乙基己基二硫代磷酸锌等二烷基二硫代磷酸锌类、(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)或(3-甲基-5-叔丁基-4-羟基苯基)脂肪酸（丙酸等）与一元醇或多元醇例如甲醇、辛醇、十

八烷醇、1,6-己二醇、新戊二醇、硫代二乙二醇、三乙二醇、季戊四醇等而成的酯。

选自其中的任何 1 种或 2 种以上的化合物，可以含有任意的量，但通常其含量，以润滑油组合物总量为基准，希望为 0.01~5.0 质量%。

作为在本发明的润滑油组合物中可以同时使用的防腐剂来说，可以使用通常能够作为润滑油用的防腐剂所使用的任意化合物，但可以举出例如苯并三唑系、甲苯并三唑系、噻二唑系、咪唑系化合物等。从其中任选的 1 种或 2 种以上的化合物，可以含有任意的量，但通常其含量，以润滑油组合物总量为基准，希望为 0.01~3.0 质量%。

作为在本发明的润滑油组合物中可以同时使用的消泡剂来说，可以使用通常能够作为润滑油用的消泡剂所使用的任意化合物，可以举出例如二甲基聚硅氧烷、氟聚硅氧烷等聚硅氧烷类。从其中任选的 1 种或 2 种以上的化合物，可以含有任意的量，但通常其含量，以润滑油组合物总量为基准，希望为 0.001~0.05 质量%。

本发明的润滑油组合物，由于即使在初期及长期使用后抗摩耗性也优异，能够降低起因于润滑油的搅拌阻力，能够作为汽车的润滑油例如内燃机用、变速器用、特别是自动变速器或无级变速器用润滑油使用，有助于改善油耗。

### 实施例

下面通过实施例和比较例具体地说明本发明的内容，但本发明并不受这些内容的限制。

#### (实施例 1~5 和比较例 1~3)

配合表 1 或表 2 所示的各种润滑油基础油和添加剂，调制了本发明的组合物（表 1 的实施例 1~5）和比较用的润滑油组合物（表 2 的比较例 1~3）。各种添加剂的添加量都是以组合物总量为基准的。

对于所得到的各组合物，通过在下面（1）中所示的摩耗试验评价其初期和长期使用后的抗摩耗性。在初期抗摩耗性评价中使用新油，在进行长期使用后的油的抗摩耗性评价时，使用如在（2）中所示的通过超声波剪切试验劣化以后的劣化油。其性能评价的结果分别记载在表 1 和表 2 中。

#### (1) 摩耗试验

按照 ASTM D 2714 中规定的试验条件，在如下所示的条件下进行 LFW-1 摩擦试验，测定试验以后的块状试片的摩耗宽度，摩耗宽度越小，抗摩耗性就越好。

(试验条件)

环	: Falex S-10 测试环 (SAE 4620 钢)
块	: Falex H-30 测试块 (SAE 01 钢)
试验油温	: 100°C
试验负荷	: 50lb
滑动速度	: 100cm/s

## (2) 超声波剪切试验

按照在 JASO M347-95 中规定的自动变速机油剪切稳定性试验法，进行 8 小时的剪切试验。本试验用来评价在自动变速机油的使用过程中运动粘度降低的程度，8 小时的剪切试验相当于实际运行 10 万 km 以上，可认为在本试验结束后的油相当于运行 10 万 km 后的油。

表 1

	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5
(A) 基础油 1 <sup>1)</sup> 质量%	35.5	36.5	35.6	35.9	36.4
(A) 基础油 2 <sup>2)</sup> 质量%	43.4	44.6	43.6	43.8	44.4
基础油的运动粘度 (100°C) mm <sup>2</sup> /s	3	3	3	3	3
基础油的粘度指数	95	95	95	95	95
(B) 含氮化合物 1 <sup>3)</sup> 质量%	4	4		2	
(B) 含氮化合物 2 <sup>4)</sup> 质量%			4		
(B) 含氮化合物 3 <sup>5)</sup> 质量%				2	4
源于成分 (B) 的氮含量 质量%	0.08	0.08	0.06	0.05	0.02
源于成分 (B) 的硼含量 质量%	0	0	0	0.005	0.01
(C) 粘度指数提高剂 1 <sup>6)</sup> 质量%	9.1		8.8	8.3	7.2
(C) 粘度指数提高剂 2 <sup>7)</sup> 质量%		6.9			
粘度指数提高剂 3 <sup>8)</sup>					
脱除了分散剂的 ATF 用包装添加剂 <sup>9)</sup> 质量%	8	8	8	8	8
组合物的运动粘度 (40°C) mm <sup>2</sup> /s	25	25	25	25	25
组合物的粘度指数	167	176	175	173	175
新油时					
LFW-1 摩耗试验摩耗量 mm	1.50	1.48	1.44	1.41	1.40
劣化试验后					
LFW-1 摩耗试验摩耗量 mm	1.54	1.52	1.45	1.42	1.41

1) 精制矿物油 (100°C运动粘度 2.0mm<sup>2</sup>/s, 粘度指数 95)

2) 精制矿物油 (100°C运动粘度 4.4mm<sup>2</sup>/s, 粘度指数 95)

3) 聚丁烯基琥珀酰亚胺 (双型, 聚丁烯基的数均分子量: 1,000, 氮含量: 2.0 质量%)

4) 聚丁烯基琥珀酰亚胺 (双型, 聚丁烯基的数均分子量: 1,300, 氮含量: 1.6 质量%)

5) 含硼聚丁烯基琥珀酰亚胺 (双型, 聚丁烯基的数均分子量: 2,500, 氮含量: 0.5 质量%, 硼含量: 0.25 质量%)

6) 非分散型聚甲基丙烯酸酯 (重均分子量 20,000)

7) 非分散型聚甲基丙烯酸酯 (重均分子量 30,000)

8) 非分散型聚甲基丙烯酸酯 (重均分子量 50,000)

9) 含有抗摩耗剂、超压剂、金属系清净剂、防腐剂、抗氧剂、摩擦调整剂、橡胶膨润剂、消泡剂等的包装添加剂

表 2

		比较例 1	比较例 2	比较例 3
(B) 基础油 1 <sup>1)</sup>	质量%	34.8	12.9	37.4
(A) 基础油 2 <sup>2)</sup>	质量%	42.6	73.1	45.7
基础油的运动粘度 (100℃)	mm <sup>2</sup> /s	3	3.8	3
基础油的粘度指数		95	95	95
(B) 含氮化合物 1 <sup>3)</sup>	质量%	0.3	4	4
(B) 含氮化合物 2 <sup>4)</sup>	质量%			
(B) 含氮化合物 3 <sup>5)</sup>	质量%			
源于成分 (B) 的含氮量	质量%	0.006	0.08	0.08
源于成分 (B) 的含硼量	质量%	0	0	0
(C) 粘度指数提高剂 1 <sup>6)</sup>	质量%	14.3	2	
(C) 粘度指数提高剂 2 <sup>7)</sup>	质量%			
粘度指数提高剂 3 <sup>8)</sup>				5
脱除了分散剂的 ATF 用包装添加剂 <sup>9)</sup>	质量%	8	8	8
组合物的运动粘度 (40℃)	mm <sup>2</sup> /s	25	25	25
组合物的粘度指数		188	152	195
新油时				
LFW-1 摩耗试验摩耗量	mm	1.61	1.59	1.51
劣化试验后				
LFW-1 摩耗试验摩耗量	mm	1.85	1.64	1.79

1) 精制基础油 (100℃的运动粘度 2.0mm<sup>2</sup>/s, 粘度指数 95)

2) 精制基础油 (100℃的运动粘度 4.4mm<sup>2</sup>/s, 粘度指数 95)

3) 聚丁烯基琥珀酰亚胺 (双型, 聚丁烯基的数均分子量: 1,000, 含氮量: 2.0 质量%)

4) 聚丁烯基琥珀酰亚胺 (双型, 聚丁烯基的数均分子量: 1,300, 含氮量: 1.6 质量%)

5) 含硼聚丁烯基琥珀酰亚胺 (双型, 聚丁烯基的数均分子量: 2,500, 含氮量: 0.5 质量%, 含硼量: 0.25 质量%)

6) 非分散型聚甲基丙烯酸酯 (重均分子量 20,000)

7) 非分散型聚甲基丙烯酸酯 (重均分子量 30,000)

8) 非分散型聚甲基丙烯酸酯 (重均分子量 50,000)

9) 含有抗摩耗剂、超压剂、金属系清净剂、防腐剂、抗氧剂、摩擦调整剂、橡胶膨润剂、消泡剂等的包装添加剂

从表 1 所示的结果可以看出, 本发明的实施例 1~5 的润滑油组合物, 与新油时相比, 任何一种劣化油的抗摩耗性都几乎没有降低。另外, 在使用重均分子量为 30,000 的非分散型聚甲基丙烯酸酯作为成分 (C) 的情况下 (实施例 2)、使用具有数均分子量为 1,300 的聚丁烯基的琥珀酰亚胺作为成分 (B) 的情况下、必须使用具有数均分子量为 2,500 的聚丁烯基的琥珀酰亚胺的硼改性化合物作为成分 (B) 的情况下 (实施例 4 和 5), 与实施例 1 的组合物相比, 即使在初期和长期使用后也显示出更为优异的抗摩耗性。特别是在同时使用在实施例 1 中使用的琥珀酰亚胺和在实施例 5 中使用的琥珀酰亚胺的硼改性化合物的情况下 (实施例 4), 结果是协同地提高了抗摩耗性能。

与此相反, 在成分 (B) 的含量不到本发明所规定的范围的情况下 (比较例 1)、在组合物的粘度指数不到 160 的情况下 (比较例 2) 以及在成分 (C) 的重均分子量超过 40,000 的情况下 (比较例 3), 即使是新油时, 抗摩耗性也很差, 劣化油的抗摩耗性就更加恶化。在组合物的 40°C 下的运动粘度不到 20 的情况下, 结果是与比较例相比摩耗性更差。

#### 产业上的可利用性

本发明的润滑油组合物, 由于既是低粘度的, 而且即使在初期和长期使用后、抗摩耗性也都是优异的, 能够降低源于润滑油的搅拌阻力, 所以能够作为汽车的润滑油例如内燃机用、变速器用、特别是自动变速器或无级变速器用的润滑油, 从而有助于改善汽车的油耗。由于在汽车以外的机械、装置用的润滑油中, 在保持抗摩耗性的同时, 能够抑制机械、装置的能量消耗, 在例如湿式制动用、油压致动装置用、压缩机用、涡轮机用、齿轮用、冷冻机用、轴承用等各种用途中都是有用的。