

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004年12月23日 (23.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/111162 A1

- (51) 国際特許分類: C10M 137/00, F01M 11/00 // (C10M 137/00, 137:10, 137:12), C10N 30:06, 40:25
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/007337
- (22) 国際出願日: 2004年5月21日 (21.05.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-167096 2003年6月11日 (11.06.2003) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 新日本石油株式会社 (NIPPON OIL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058412 東京都港区西新橋一丁目3番12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): 八木下 和宏 (YAGISHITA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒2310815 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本石油株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 森田 順之 (MORITA, Nobuyuki); 〒1050003 東京都港区西新橋三丁目5番8号 渡瀬ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。



WO 2004/111162 A1

(54) Title: LUBRICANT COMPOSITION FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINE

(54) 発明の名称: 内燃機関用潤滑油組成物

(57) Abstract: A lubricant composition for internal combustion engines, especially a low phosphorus, low sulfur lubricant composition for internal combustion engines is disclosed which is excellent in wear resistance and extreme-pressure characteristics. The lubricant composition for internal combustion engines contains, in the lubricant base oil, (A) at least one substance selected from specific phosphonates and salts thereof and (B) a zinc dithiophosphate having a secondary alkyl group.

(57) 要約: 耐摩耗性、極圧特性に優れる内燃機関用潤滑油組成物、特に低リン低硫黄型の内燃機関用潤滑油組成物として、潤滑油基油に、(A) 特定のホスホン酸エステルおよびそれらの塩から選ばれる少なくとも1種、及び(B) セカンダリーアルキル基を有するジチオリン酸亜鉛を含有する内燃機関用潤滑油組成物が提供される。

## 明 細 書

## 内燃機関用潤滑油組成物

## [技術分野]

本発明は内燃機関用潤滑油組成物に関し、詳しくは耐摩耗性に優れる低リン、低硫黄型の内燃機関用潤滑油組成物に関する。

## [背景技術]

内燃機関や自動変速機などには、その作用を円滑にするために潤滑油が用いられ、特に内燃機関用潤滑油（エンジン油）は内燃機関の高性能化、高出力化、運転条件の苛酷化などに伴い、高度な性能が要求され、さらに、近年の環境問題の観点から、潤滑油の更油間隔を延ばすロングドレイン性の向上が求められている。したがって、従来のエンジン油にはこうした要求性能を満たすため、摩耗防止剤、金属系清浄剤、無灰分散剤、酸化防止剤などの種々の添加剤を配合し、その性能向上を図っている。

従来、潤滑油分野、特に内燃機関用潤滑油分野においては、摩耗防止剤かつ酸化防止剤であるジアルキルジチオリン酸亜鉛（Z D T P）がほぼ必須の添加剤として用いられてきたが、近年の環境問題に対応して内燃機関に装着されている三元触媒、酸化触媒、NO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒等の排ガス触媒やD P F（ディーゼルパーティキュレートフィルタ）への影響を緩和する必要に迫られ、さらなる潤滑油の低硫黄化、低リン化及び低灰化が強く要望され始めている。特にガソリンエンジン油に関しては、次期 I L S A C G F - 4 規格において排ガス触媒適合性のためにリン含有量 0.08 質量%以下とする要求やさらなる低リン化（例えば、現在検討が進められている I L S A C G F - 5 規格（案）：リン含有量 0.05 質量%以下）の要求を満たすことが必要となってきた。

ジチオリン酸亜鉛を低減し、あるいは使用しない従来の低リン油あるいは無リン油は、例えば下記特許文献 1 ~ 10 に開示されており、また、低灰油としては、例えば下記特許文献 11 ~ 14 に開示されている。

- (特許文献1) 特開昭62-253691号公報
- (特許文献2) 特表平1-500912号公報
- (特許文献3) 特開平6-41568号公報
- (特許文献4) 特開昭63-304095号公報
- (特許文献5) 特開昭63-304096号公報
- (特許文献6) 特開昭52-704号公報
- (特許文献7) 特開昭62-243692号公報
- (特許文献8) 特表昭62-501917号公報
- (特許文献9) 特表昭62-501572号公報
- (特許文献10) 特開2000-63862号公報
- (特許文献11) 特開平8-48989号公報
- (特許文献12) 特開平8-253782号公報
- (特許文献13) 特開平9-111275号公報
- (特許文献14) 特開2000-256690号公報

しかしながら、これら従来の低リン油あるいは無リン油では、ジチオリン酸亜鉛の代わりに硫黄含有化合物を配合することでその摩耗防止性能を維持することを特徴とするものであり、組成物の硫黄含有量を増加させてしまうことから、排ガス後処理装置への悪影響、すなわち、酸化触媒、三元触媒、NO<sub>x</sub>吸収還元触媒等の排ガス浄化触媒、DPF等あるいは前記排ガス浄化触媒とDPFとを組合せたシステム、特に酸化触媒とDPFあるいはNO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒とDPFを組合せた排ガス処理システムなど、硫黄による触媒被毒の問題及び／又はDPFの目詰まりの問題は依然解消されていないことに加え、潤滑油の酸化安定性、塩基価維持性能、清浄性等を著しく悪化させることになる。

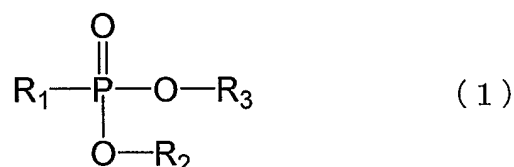
従って、潤滑油の低リン化、低硫黄化あるいはさらに低灰化を同時に実現することは極めて困難であり、その解決が要望されていた。

本発明は、以上のような事情に鑑み、ジチオリン酸亜鉛を低減しても耐摩耗性に極めて優れた内燃機関用潤滑油組成物を提供することであり、特に低リン低硫黄型の内燃機関用潤滑油を提供することを目的とする。

## [発明の開示]

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定のリン化合物と特定のジチオリン酸亜鉛とを併用することで、それぞれを単独で使用した場合よりも相乗的に耐摩耗性を向上させ、内燃機関用潤滑油の低リン低硫黄化が実現できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、潤滑油基油に、(A) 一般式(1)で表されるリン化合物およびそれらの塩からなる群より選ばれる少なくとも1種及び(B) セカンダリーアルキル基を有するジチオリン酸亜鉛を含有することを特徴とする内燃機関用潤滑油組成物にある。



(一般式(1)においてR<sub>1</sub>は炭化水素基(窒素および/または酸素を含有してもよい)、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は、それぞれ個別に水素または炭素数1~30の炭化水素基(窒素および/または酸素を含有してもよい)を示す。)

また、本発明は、潤滑油基油に前記(A)成分から選ばれる少なくとも1種及びセカンダリージチオリン酸亜鉛を含有し、組成物全量基準で、組成物の硫黄含有量が0.3質量%以下で、かつリン含有量が0.08質量%以下の潤滑油組成物により硫黄分50質量ppm以下の燃料を使用する内燃機関を潤滑することを特徴とする低硫黄、低リンエンジンシステムにある。

以下、本発明について詳述する。

本発明の潤滑油組成物における潤滑油基油は、特に制限はなく、通常潤滑油に使用される鉱油系基油及び/又は合成系基油が使用できる。

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、あるいはワックス異

性化鉱油、フィッシャートロプシュプロセス等により製造される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潤滑油基油等が例示できる。

鉱油系基油の $\%C_A$ は、特に制限はないが、好ましくは5以下であり、より好ましくは3以下、さらに好ましくは2以下である。また、 $\%C_A$ は0であっても良いが、添加剤の溶解性の点で0.4以上であることが好ましく、1以上であることがより好ましい。

なお、上記 $\%C_A$ とは、ASTM D 3238-85に規定される方法により求められる、芳香族炭素数の全炭素数に対する百分率を示す。

また、鉱油系基油中の硫黄分は、特に制限はないが、0.05質量%以下であることが好ましく、0.01質量%以下であることがさらに好ましく、0.001質量%以下であることが特に好ましい。鉱油系基油の硫黄分を低減することで、よりロングドレイン性に優れた低硫黄の潤滑油組成物を得ることができる。

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 $\alpha$ -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、及びジ-2-エチルヘキシルセバケート等のジエステル；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、及び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；マレイン酸ジブチル等のジカルボン酸類と炭素数2~30の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体、アルキルナフタレン、アルキルベンゼン、及び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。

本発明では、潤滑油基油として、鉱油系基油、合成系基油又はこれらの中から選ばれる2種以上の潤滑油の任意混合物等が使用できる。例えば、1種以上の鉱油系基油、1種以上の合成系基油、1種以上の鉱油系基油と1種以上の合成系基油との混合油等を挙げることができる。

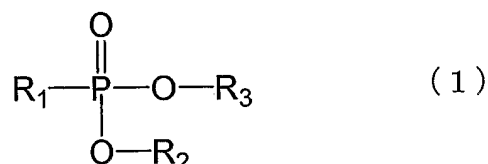
潤滑油基油の動粘度は特に制限はないが、その100℃での動粘度は、20 mm<sup>2</sup>/s以下であることが好ましく、より好ましくは10 mm<sup>2</sup>/s以下である。一方、その動粘度は、1 mm<sup>2</sup>/s以上であることが好ましく、より好ましくは

2 mm<sup>2</sup>/s 以上である。潤滑油基油の100℃での動粘度が20 mm<sup>2</sup>/s を越える場合は、低温粘度特性が悪化し、一方、その動粘度が1 mm<sup>2</sup>/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。

潤滑油基油の蒸発損失量としては、NOACK蒸発量で、20質量%以下であることが好ましく、16質量%以下であることがさらに好ましく、10質量%以下であることが特に好ましい。潤滑油基油のNOACK蒸発量が20質量%を超える場合、潤滑油の蒸発損失が大きだけでなく、組成物中の硫黄化合物やリン化合物、あるいは金属分が潤滑油基油とともに排ガス浄化装置へ堆積する恐れがあり、オイル消費量が増加するだけでなく、排ガス浄化性能への悪影響が懸念されるため好ましくない。なお、ここでいうNOACK蒸発量とは、ASTM D 5800に準拠して測定される潤滑油の蒸発量を測定したものである。

潤滑油基油の粘度指数は特に制限はないが、低温から高温まで優れた粘度特性が得られるようにその値は80以上であることが好ましく、更に好ましくは100以上であり、最も好ましくは120以上である。粘度指数の上限については特に制限はなく、ノルマルパラフィン、スラックワックスやGTLワックス等、あるいはこれらを異性化したイソパラフィン系鉱油のような135～180程度のものやコンプレックスエステル系基油やHVI-PAO系基油のような150～250程度のものも使用することができる。潤滑油基油の粘度指数が80未満である場合、低温粘度特性が悪化するため、好ましくない。

本発明の潤滑油組成物における(A)成分は、下記一般式(1)で表わされるリン化合物、及びそれらの塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である。



一般式(1)において、R<sub>1</sub>は炭素数1以上の炭化水素基、好ましくは炭素数1～30の炭化水素基であり、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は、それぞれ個別に水素又は炭素数1

～30の炭化水素基を示す。これらの炭化水素基は窒素および/または酸素を含有していてもよい。

前記の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキル置換シクロアルキル基、アリール基、アルキル置換アリール基、及びアリールアルキル基を挙げることができ、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ペプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基、ペンタコシル基、ヘキサコシル基、ヘプタコシル基、オクタコシル基、ノナコシル基、及びトリアコンチル基等のアルキル基（これらは直鎖状であっても分枝状であっても良い）、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等の炭素数5～7のシクロアルキル基、メチルシクロペンチル基、ジメチルシクロペンチル基、メチルエチルシクロペンチル基、ジエチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、メチルエチルシクロヘキシル基、ジエチルシクロヘキシル基、メチルシクロヘプチル基、ジメチルシクロヘプチル基、メチルエチルシクロヘプチル基等の炭素数6～10のアルキルシクロアルキル基（アルキル基のシクロアルキル基への置換位置も任意である）、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセニル基、ノナデセニル基等のアルケニル基（これらアルケニル基は直鎖状でも分枝状でもよく、また二重結合の位置も任意である）、フェニル基、ナフチル基等のアリール基、トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基等の炭素数7～10のアルキルアリール基（アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよく、またアリール基への置換位置も任意である）、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基等の炭素数7～10のアリールアルキル基（これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）を挙げることができる。

上記の炭化水素基は、炭素数1～30のアルキル基又は炭素数6～24のアリ

ール基であることが好ましく、更に好ましくは炭素数1～18のアルキル基である。

上記一般式(1)で表わされるリン化合物としては、例えば、 $R_1$ が炭素数1以上の炭化水素基、 $R_2$ 及び $R_3$ が共に水素であるホスホン酸； $R_1$ が炭素数1以上の炭化水素基であり、 $R_2$ 及び $R_3$ の一方が炭素数1～30の炭化水素基で、他方が水素であるホスホン酸モノエステル、 $R_1$ が炭素数1以上の炭化水素基であり、 $R_2$ 及び $R_3$ が共に炭素数1～30の炭化水素基であるホスホン酸ジエステル、及びこれらの混合物が挙げられる。

これらのリン化合物としては、具体的には、モノ $n$ -ブチルホスホン酸、モノイソブチルホスホン酸、モノ $n$ -ペンチルホスホン酸、モノ $n$ -ヘキシルホスホン酸、モノ1,3-ジメチルブチルホスホン酸、モノ4-メチル-2-ペンチルホスホン酸、モノ $n$ -ヘプチルホスホン酸、モノ $n$ -オクチルホスホン酸、モノ2-エチルヘキシルホスホン酸、モノイソデシルホスホン酸、モノ $n$ -ドデシルホスホン酸、モノジイソトリデシルホスホン酸、モノオレイルホスホン酸、モノステアシルホスホン酸、モノ $n$ -オクタデシルホスホン酸等のアルキル又はアルケニルホスホン酸； $n$ -ブチルホスホン酸モノ $n$ -ブチルエステル、イソブチルホスホン酸モノイソブチルエステル、 $n$ -ペンチルホスホン酸モノ $n$ -ペンチルエステル、 $n$ -ヘキシルホスホン酸モノ $n$ -ヘキシルエステル、1,3-ジメチルブチルホスホン酸モノ1,3-ジメチルブチルエステル、4-メチル-2-ペンチルホスホン酸モノ4-メチル-2-ペンチルエステル、 $n$ -ヘプチルホスホン酸モノ $n$ -ヘプチルエステル、 $n$ -オクチルホスホン酸モノ $n$ -オクチルエステル、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ2-エチルヘキシルエステル、イソデシルホスホン酸モノイソデシルエステル、 $n$ -ドデシルホスホン酸モノ $n$ -ドデシルエステル、イソトリデシルホスホン酸モノイソトリデシルエステル、オレイルホスホン酸モノオレイルエステル、ステアシルホスホン酸モノステアシルエステル、オクタデシルホスホン酸モノオクタデシルエステル、ブチルホスホン酸モノオクチルエステル、ブチルホスホン酸モノオレイルエステル、2-エチルヘキシルホスホン酸モノブチルエステル、2-エチルヘキシルホスホン酸モノオレイルエステル、オレイルホスホン酸モノメチルエステル、オレイルホスホン酸モノブチルエステル、オレイルホスホン酸モノオクチルエステル、オレイルホスホン

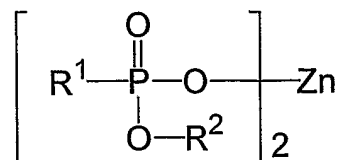
酸モノドデシルエステル、オクタデシルホスホン酸モノメチルエステル、オクタデシルホスホン酸モノエチルエステル等のアルキル又はアルケニルホスホン酸モノエステル； $n$ -ブチルホスホン酸ジ $n$ -ブチルエステル、イソブチルホスホン酸ジイソブチルエステル、 $n$ -ペンチルホスホン酸ジ $n$ -ペンチルエステル、 $n$ -ヘキシルホスホン酸ジ $n$ -ヘキシルエステル、1, 3-ジメチルブチルホスホン酸ジ1, 3-ジメチルブチルエステル、4-メチル-2-ペンチルホスホン酸ジ4-メチル-2-ペンチルエステル、 $n$ -ヘプチルホスホン酸ジ $n$ -ヘプチルエステル、 $n$ -オクチルホスホン酸ジ $n$ -オクチルエステル、2-エチルヘキシルホスホン酸ジ2-エチルヘキシルエステル、イソデシルホスホン酸ジイソデシルエステル、 $n$ -ドデシルホスホン酸ジ $n$ -ドデシルエステル、イソトリデシルホスホン酸ジイソトリデシルエステル、オレイルホスホン酸ジオレイルエステル、ステアシルホスホン酸ジステアシルエステル、オクタデシルホスホン酸ジオクタデシルエステル、オクタデシルホスホン酸ジメチルエステル、オクタデシルホスホン酸ジエチルエステル、オクタデシルホスホン酸ジプロピルエステル、オレイルホスホン酸ジメチルエステル、ステアシルホスホン酸ジメチルエステル等のアルキル又はアルケニルホスホン酸ジエステル等；およびこれらの混合物が挙げられる。

また、一般式(1)で表されるリン化合物の塩としては、上記 $R_1$ が炭素数1以上の炭化水素基であり、 $R_2$ および $R_3$ の少なくとも一方が水素であるリン化合物に金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、金属塩化物等の金属塩基、アンモニア、炭素数1~30の炭化水素基又はヒドロキシル基含有炭化水素基のみを分子中に有するアミン化合物等の窒素化合物を作用させて、残存する酸性水素の一部又は全部を中和した塩を挙げることができる。

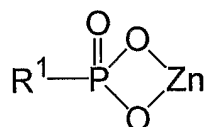
上記金属塩基における金属としては、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム等のアルカリ金属、カルシウム、マグネシウム、バリウム等のアルカリ土類金属、亜鉛、銅、鉄、鉛、ニッケル、銀、マンガン、モリブデン等の重金属等が挙げられる。これらの中ではカルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属及び亜鉛が好ましく、特に亜鉛が好ましい。

上記リン化合物の金属塩は、金属の価数やリン化合物のOH基の数に応じその構造が異なり、従ってその構造については何ら限定されないが、例えば、酸化亜

鉛 1 mol とホスホン酸モノエステル (OH基が 1つ) 2 mol を反応させた場合、下記式で表わされる構造の化合物が主成分として得られると考えられるが、ポリマー化した分子も存在していると考えられる。



また、例えば、酸化亜鉛 1 mol とホスホン酸 (OH基が 2つ) 1 mol とを反応させた場合、下記式で表わされる構造の化合物が主成分として得られると考えられるが、ポリマー化した分子も存在していると考えられる。



上記窒素化合物としては、具体的には、アンモニア、モノアミン、ジアミン、ポリアミンが挙げられる。より具体的には、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ヘプタデシルアミン、オクタデシルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジウンデシルアミン、ジドデシルアミン、ジトリデシルアミン、ジテトラデシルアミン、ジペンタデシルアミン、ジヘキサデシルアミン、ジヘプタデシルアミン、ジオクタデシルアミン、メチルエチルアミン、メチルプロピルアミン、メチルブチルアミン、エチルプロピルアミン、エチルブチルアミン、及びプロピルブチルアミン等の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基 (これらのアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい) を有するアルキルアミン; エテニルアミン、プロペニルアミン、ブテニルアミン、オクテニルアミン、及びオレイルアミン等の炭素数 2 ~ 30 のアルケニル基 (これらのアルケニル基は直鎖状でも分枝状でもよい) を有

するアルケニルアミン；メタノールアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ブタノールアミン、ペンタノールアミン、ヘキサノールアミン、ヘプタノールアミン、オクタノールアミン、ノナノールアミン、メタノールエタノールアミン、メタノールプロパノールアミン、メタノールブタノールアミン、エタノールプロパノールアミン、エタノールブタノールアミン、及びプロパノールブタノールアミン等の炭素数1～30のアルカノール基（これらのアルカノール基は直鎖状でも分枝状でもよい）を有するアルカノールアミン；メチレンジアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、及びブチレンジアミン等の炭素数1～30のアルキレン基を有するアルキレンジアミン；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、ペンタエチレンヘキサミン等のポリアミン；ウンデシルジエチルアミン、ウンデシルジエタノールアミン、ドデシルジプロパノールアミン、オレイルジエタノールアミン、オレイルプロピレンジアミン、ステアリルテトラエチレンペンタミン等の上記モノアミン、ジアミン、ポリアミンに炭素数8～20のアルキル基又はアルケニル基を有する化合物やN-ヒドロキシエチルオレイルイミダゾリン等の複素環化合物；これらの化合物のアルキレンオキシド付加物；及びこれらの混合物等が例示できる。

これら窒素化合物の中でもデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、ヘプタデシルアミン、オクタデシルアミン、オレイルアミン及びステアリルアミン等の炭素数10～20のアルキル基又はアルケニル基を有する脂肪族アミン（これらは直鎖状でも分枝状でもよい）が好ましい例として挙げることができる。

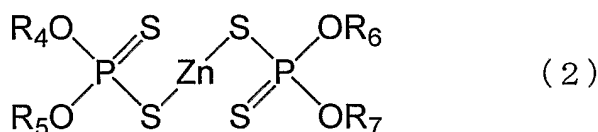
これらの（A）成分は、1種類あるいは2種類以上を任意に配合することができる。

本発明において、（A）成分としては、（B）成分と併用した場合に耐摩耗性を相乗的に向上させることができ、さらなる低リン化、低灰化が可能となる点で、 $R_1$ が炭素数1以上の炭化水素基、 $R_2$ および $R_3$ がそれぞれ炭素数1～30の炭化水素基からなるホスホン酸ジエステルであることが好ましく、中でも、 $R_1$ が炭素数10～30、好ましくは炭素数12～18の炭化水素基、 $R_2$ および $R_3$ がそれぞれ炭素数1～9、好ましくは炭素数1～4の炭化水素基、さらに好ましくはメチル基であることが特に望ましい。

本発明の内燃機関用潤滑油組成物における（A）成分の含有量は特に制限され

るものではないが、その下限値は、組成物全量基準で、リン元素換算量で、通常 0.001 質量%であり、好ましくは 0.01 質量%、より好ましくは 0.02 質量%であり、また、その上限値は、特に制限はなく、潤滑油添加剤組成物として高濃度のものも提供しうるが、組成物全量基準で、リン元素換算量で、通常 0.2 質量%であり、好ましくは 0.1 質量%、より好ましくは 0.08 質量%、特に好ましくは 0.05 質量%である。(A)成分の含有量を上記下限値以上とすることで、優れた極圧性、摩耗防止性を得ることができる。また、上記上限値以下とすることで潤滑油の低リン化が実現でき、特に 0.08 質量%以下、さらには 0.05 質量%以下とすることで、排ガス浄化装置等への影響の極めて少ない低リン型の内燃機関用潤滑油組成物を得ることができる。

本発明における (B) 成分は、セカンダリーアルキル基を有するジチオリン酸亜鉛であり、例えば、下記的一般式 (2) で表されるジセカンダリーアルキルジチオリン酸亜鉛やモノセカンダリーアルキルジチオリン酸亜鉛あるいは、一部ポリマー化したセカンダリーアルキルジチオリン酸亜鉛等が例示できる。



式中  $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$  および  $\text{R}_7$  は、それぞれ個別に、炭素数 3 ~ 24 のセカンダリーアルキル基を示す。

ここでいうセカンダリーアルキル基としては、以下の一般式 (3) で表される基をいう。



上記 (3) 式中、 $\text{R}_8$  及び  $\text{R}_9$  は、それぞれ個別に、炭素数が 1 ~ 22、好ましくは 1 ~ 8 であり、かつ  $\text{R}_8$  と  $\text{R}_9$  の合計炭素数が 2 ~ 23、好ましくは 2 ~ 9 である直鎖又は分岐のアルキル基を示す。 $\text{R}_8$  及び  $\text{R}_9$  としては、具体的には、それぞれ個別に、直鎖又は分岐の、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデ

シル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基等が例示できる。

前記セカンダリーアルキルジチオリン酸亜鉛の製造法としては特に限定されるものではなく、従来の任意の方法が採用可能である。例えば、前記 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 及び $R_7$ に対応するセカンダリーアルキル基を持つアルコール又はフェノールを五硫化二リンと反応させてジチオリン酸をつくり、これを酸化亜鉛等で中和させることにより合成することができる。これにより、セカンダリーアルキル基を有するジチオリン酸亜鉛を得ることができる。

前記セカンダリー (s e c) アルキルジチオリン酸亜鉛として特に好ましいものとしては、モノ又はジ- s e c-ブチルジチオリン酸亜鉛、モノ又はジ- s e c-ペンチルジチオリン酸亜鉛、モノ又はジ-4-メチル-2-ペンチルジチオリン酸亜鉛、モノ又はジ- s e c-ヘキシルジチオリン酸亜鉛、モノ又はジ- s e c-オクチルジチオリン酸亜鉛、モノ又はジ- s e c-デシルジチオリン酸亜鉛、モノ又はジ- s e c-トリデシルジチオリン酸亜鉛等、およびこれらの混合物が挙げられる。

本発明の内燃機関用潤滑油組成物における (B) 成分の含有量は特に制限されるものではないが、その下限値は、組成物全量基準で、リン元素換算量で、通常 0.001 質量%であり、好ましくは 0.01 質量%、より好ましくは 0.02 質量%であり、また、その上限値は、特に制限はなく、潤滑油添加剤組成物として高濃度のものも提供しうるが、組成物全量基準で、リン元素換算量で、通常 0.1 質量%であり、好ましくは 0.08 質量%、より好ましくは 0.05 質量%、特に好ましくは 0.035 質量%である。(B) 成分の含有量を上記下限値以上とすることで、優れた極圧性、摩耗防止性を得ることができる。また、上記上限値以下とすることで潤滑油の低リン化が実現でき、特に 0.08 質量%以下、さらには 0.05 質量%以下とすることで、排ガス浄化装置等への影響の極めて少ない低リン型の内燃機関用潤滑油組成物を得ることができる。

本発明における (A) 成分と (B) 成分の含有比は、特に制限はないが、それぞれのリン元素換算量の質量比で、10 : 90 ~ 90 : 10 であることが好ましく、20 : 80 ~ 80 : 20 であることがより好ましく、30 : 70 ~ 70 : 30 であることがさらに好ましく、35 : 65 ~ 65 : 35 であることが特に好ま

しい。(A)成分と(B)成分の含有比を上記範囲とすることで、相乗的に耐摩耗性を向上させることができる。

また、本発明における(A)成分と(B)成分の合計の含有量は特に制限されるものではないが、その下限値は、組成物全量基準で、リン元素換算量で、通常0.001質量%であり、好ましくは0.01質量%、より好ましくは0.02質量%であり、また、その上限値は、特に制限はなく、潤滑油添加剤組成物として高濃度のものも提供しうるが、組成物全量基準で、リン元素換算量で、通常0.2質量%であり、好ましくは0.1質量%、より好ましくは0.08質量%、さらに好ましくは0.06質量%、特に好ましくは0.05質量%である。(A)成分および(B)成分の含有量を上記下限値以上とすることで、優れた極圧性、摩耗防止性を得ることができる。また、上記上限値以下とすることで潤滑油の低リン化が実現でき、特に、(A)成分と(B)成分の相乗効果が期待できることから更なる低リン化が実現できる。特に(A)成分と(B)成分の合計の含有量を0.08質量%以下、さらには0.05質量%以下とすることで、排ガス浄化装置等への影響の極めて少ない低リン型の内燃機関用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、(C)連鎖停止剤を含有することが好ましい。連鎖停止剤は、一般に、硫黄を含有する有機金属化合物あるいは有機硫黄化合物(例えば、ジチオリン酸亜鉛やジチオカルバミン酸モリブデン、硫化オレフィン、サルファイド等)等の過酸化物分解剤と区別され、潤滑油の酸化劣化過程で生じるラジカルを補足して安定化させ、それ自身が安定なラジカルとなるか、さらにラジカルを補足して安定化させるというような、酸化劣化の連鎖を停止させる作用を有するものである。連鎖停止剤としては、フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤等が挙げられるが、同様の作用機構を有する化合物であればこれに限定されない。

フェノール系酸化防止剤としては、例えば、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,

4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-ニルフェノール)、2,2'-イソブチリデンビス(4,6-ジメチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、2,6-ジ-tert- $\alpha$ -ジメチルアミノ-p-クレゾール、2,6-ジ-tert-ブチル-4(N,N'-ジメチルアミノメチルフェノール)、4,4'-チオビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルベンジル)スルフィド、ビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)スルフィド、2,2'-チオ-ジエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクチル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、オクチル-3-(3-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート等を好ましい例として挙げる事ができる。これらは二種以上を混合して使用してもよい。

アミン系酸化防止剤としては、例えば、フェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン、アルキルフェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン、ジアルキルジフェニルアミン及びフェノチアジン等を挙げる事ができる。これらは二種以上を混合して使用してもよい。

本発明における連鎖停止剤としては、上記のうち、フェノール系酸化防止剤及び/又はアミン系酸化防止剤からなる酸化防止剤が特に好ましい。

本発明の潤滑油組成物において(C)成分の含有量は、通常潤滑油組成物全量基準で5.0質量%以下であることが好ましく、より好ましくは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。その含有量が5.0質量%を超える場合は、配合量に見合った十分な塩基価維持性が得られないため好ましくない。一方、その含有量は、塩基価維持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。

本発明の潤滑油組成物には、(D) 無灰分散剤および/または(E) 金属系清浄剤を含有することが好ましい。

(D) 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等が挙げられる。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。

このアルキル基又はアルケニル基の炭素数は40～400、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し、一方、アルキル基又はアルケニル基の炭素数が400を越える場合は、潤滑油組成物の低温流動性が悪化するため、それぞれ好ましくない。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や分枝状アルケニル基等が挙げられる。

(D) 成分の具体的としては、例えば、下記の化合物が挙げられる。これらの中から選ばれる1種又は2種以上の化合物を用いることができる。

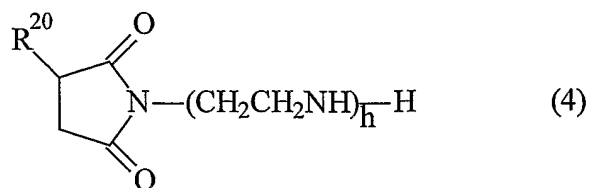
(D-1) 炭素数40～400のアルキル基又はアルケニル基を分子中に少なくとも1個有するコハク酸イミド、あるいはその誘導体

(D-2) 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、あるいはその誘導体

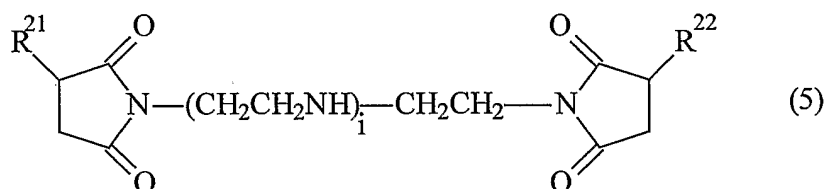
(D-3) 炭素数40～400のアルキル基又はアルケニル基を分子中に少なくとも1個有するポリアミン、あるいはその誘導体

上記(D-1) コハク酸イミドとしては、より具体的には、下記の一般式(4)

及び一般式（５）で示される化合物等が例示できる。



一般式（４）において、 $\text{R}^{20}$ 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、 $h$ は１～５、好ましくは２～４の整数を示す。



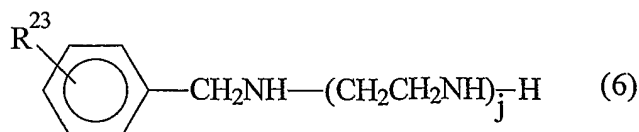
一般式（５）において、 $\text{R}^{21}$ 及び $\text{R}^{22}$ は、それぞれ個別に炭素数４０～４００、好ましくは６０～３５０のアルキル基又はアルケニル基を示し、ポリブテニル基であることが好ましい。 $i$ は０～４、好ましくは１～３の整数を示す。

なお、コハク酸イミドには、ポリアミンの一端に無水コハク酸が付加した式（４）で表される、いわゆるモノタイプのコハク酸イミドと、ポリアミンの両端に無水コハク酸が付加した式（５）で表される、いわゆるビスタイプのコハク酸イミドとが含まれるが、本発明の組成物には、それらのいずれでも、あるいはこれらの混合物が含まれていても良い。

これらのコハク酸イミドの製法は特に制限はないが、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。

上記（Ｄ－２）ベンジルアミンとしては、より具体的には、下記の一般式（６）

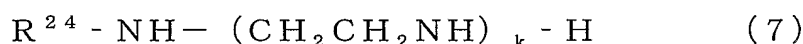
で表される化合物等が例示できる。



一般式(6)において、 $\text{R}^{23}$ 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、 $j$ は1～5、好ましくは2～4の整数を示す。

このベンジルアミンの製造方法は何ら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- $\alpha$ -オレフィン共重合体等のポリオレフィンに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。

上記(D-3)ポリアミンとしては、より具体的には、下記の一般式(7)で表される化合物等が例示できる。



一般式(7)において、 $\text{R}^{24}$ 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、 $k$ は1～5、好ましくは2～4の整数を示す。

このポリアミンの製造法は何ら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- $\alpha$ -オレフィン共重合体等のポリオレフィンに塩素化した後、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。

また、(D)成分の1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のポリカルボン酸若しくはこれらの無水物、又はエステル化合物；炭素数2～6のアルキレンオキサイド；ヒドロキシ(ポリ)オキシアルキレンカーボネート等を

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、いわゆる含酸素有機化合物による変性化合物；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リン酸を作用させて、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、いわゆるリン酸変性化合物；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含酸素有機化合物による変性、ホウ素変性、リン酸変性、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酸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をより高めるために有効である。

本発明の潤滑油組成物において（D）成分を含有させる場合、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。（D）成分の含有量が0.01質量%未満の場合は、高温清浄性に対する効果が少なく、一方、20質量%を越える場合は、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。

（E）金属系清浄剤としては、潤滑油に使用される公知の金属系清浄剤を使用することができ、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、アルカリ金属サリシレート又はアルカリ土類金属サリシレートあるいはこれらの混合物等が挙げられる。

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、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。

石油スルホン酸としては、一般に鉱油の潤滑油留分のアルキル芳香族化合物をスルホン化したものやホワイトオイル製造時に副生する、いわゆるマホガニー酸

等が用いられる。また合成スルホン酸としては、例えば洗剤の原料となるアルキルベンゼン製造プラントから副生したり、ポリオレフィンをベンゼンにアルキル化することにより得られる、直鎖状や分枝状のアルキル基を有するアルキルベンゼンを原料とし、これをスルホン化したもの、あるいはジニルナフタレンをスルホン化したもの等が用いられる。またこれらアルキル芳香族化合物をスルホン化の際のスルホン化剤としては特に制限はないが、通常、発煙硫酸や硫酸が用いられる。

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ツ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。

アルカリ金属又はアルカリ土類金属サリシレートとしては、より具体的には、炭素数1～30、好ましくは10～26の直鎖状又は分枝状のアルキル基を少なくとも1個有するアルキルサリチル酸（例えば、フェノールやクレゾール等をカルボキシル化、炭素数10～26のオレフィンをアルキレーションさせたもの等）のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩、例えば、特にマグネシウム塩及び／又はカルシウム塩等、特にカルシウム塩が好ましく用いられる。

アルカリ金属又はアルカリ土類金属スルホネート、アルカリ金属又はアルカリ土類金属フェネート、及びアルカリ金属又はアルカリ土類金属サリシレートには、アルキル芳香族スルホン酸、アルキルフェノール、アルキルフェノールサルファイド、アルキルフェノールのマンニツヒ反応生成物、アルキルサリチル酸等を、直接、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と反応させたり、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得られる中性塩（正塩）だけでなく、さらにこれら中性塩（正塩）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、

炭酸ガス及び／又はホウ酸若しくはホウ酸塩の存在下で中性塩（正塩）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（超塩基性塩）も含まれる。

なお、これらの反応は、通常、溶媒（ヘキサン等の脂肪族炭化水素溶剤、キシレン等の芳香族炭化水素溶剤、軽質潤滑油基油等）中で行われる。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1.0～20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。

本発明において、(E)成分の全塩基価は0～500mg KOH/gであることが好ましく、より好ましくは20～450mg KOH/gである。また(E)成分としては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属のスルホネート、フェネート、サリシレート等を1種又は2種以上併用することができ、ロングドレイン性に極めて優れる点で、特にサリシレートを必須として使用することが好ましい。なお、ここでいう全塩基価とは、JIS K2501「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。

また、本発明の(E)成分としては、その金属比に特に制限はなく、通常20以下、好ましくは1～15のものを使用することができる。本発明においては、金属比が3以下の金属系清浄剤を必須として配合することが塩基価維持性の点で好ましく、金属比が3を超える金属系清浄剤、好ましくは金属比が5を超える金属系清浄剤を使用することが、摩耗防止性を高めることができる点で好ましい。従って、これら金属系清浄剤の種類及び金属比を適宜選択し、単独で、あるいは併用して使用することで所望の塩基価維持性、摩耗防止性を得ることが可能である。なお、ここでいう金属比とは、金属系清浄剤における金属元素の価数×金属元素含有量(mol%) / せっけん基含有量(mol%) で表され、金属元素とは、カルシウム、マグネシウム等、せっけん基とはスルホン酸基、サリチル酸基等を意味する。

本発明において、(E)成分の配合量は特に制限はないが、通常、上限値は、組成物全量基準で、金属元素換算量で好ましくは1質量%であり、より好ましくは0.5質量%、さらに好ましくは0.2質量%であり、組成物の硫酸灰分量の要求により適宜選択することができる。また、その下限値は、通常0.01質量%、

好ましくは0.02質量%、特に好ましくは0.05質量%である。(B)成分の配合量が0.01質量%以上とすることで、高温清浄性や酸化安定性、塩基価維持性などのロングドレイン性能をより高めることができる。

本発明の潤滑油組成物には、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、(A)成分及び(B)成分以外の摩耗防止剤、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、着色剤等の添加剤を挙げることができる。

(A)成分および(B)成分以外の摩耗防止剤としては、例えば、(B)成分以外のジチオリン酸亜鉛(例えば、プライマリーアルキル基あるいはアリール基等を有するジチオリン酸亜鉛)、ジチオリン酸亜鉛以外のチオリン酸エステルの金属塩、(亜)リン酸エステル類、チオ(亜)リン酸エステル類、これらのアミン塩又は金属塩、 $\beta$ -ジチオホスホリル化プロピオン酸等リン含有カルボン酸化合物およびその金属塩又はその脂肪酸とのエステル、ジスルフィド類、硫化オレフィン類、硫化油脂類、ジチオカルバミン酸亜鉛等の硫黄含有化合物等が挙げられ、通常、0.005~5質量%の範囲で配合することが可能であるが、本発明の潤滑油組成物においてはこれらのうち、硫黄含有化合物、すなわち、これら摩耗防止剤として使用される硫黄含有化合物の含有量が制限されるべきであり、例えば、硫黄元素換算で0.1質量%以下、好ましくは0.05質量%以下とすることが望ましく、実質的に含有しないことが特に好ましい。

摩擦調整剤としては、例えば、ジチオカルバミン酸モリブデン、ジチオリン酸モリブデン、モリブデン-アミン錯体、モリブデン-コハク酸イミド錯体、二硫化モリブデン、炭素数6~30のアルキル基又はアルケニル基を有する脂肪酸、脂肪族アルコール、脂肪酸エステル、脂肪族エーテル、脂肪酸アミド、脂肪族アミン等及びこれらの混合物が挙げられる。これらの添加剤は組成物の低摩擦性能を付加できる点で有用である。

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若しくは共重合体又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- $\alpha$ -オレフィン共重合体 ( $\alpha$ -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、ポリアルキルスチレン等が挙げられる。

これら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必要である。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- $\alpha$ -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3,000~200,000のものが用いられる。

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。

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。

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、及び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。

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、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 $\beta$ -( $\alpha$ -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。

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。

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、粘度指数向上剤では、0.1～20質量%、摩擦調整剤、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。

本発明の潤滑油組成物は、上記のように(A)成分および(B)成分を併用することで、相乗的に極圧性、耐摩耗性を向上させることができ、優れた塩基価維持性能を発揮することができるものである。従って、次期ILSAC GF-4ガソリンエンジン油規格に規定される、リン含有量が0.08質量%以下の低リン型潤滑油組成物、あるいはさらにこれを0.05質量%以下まで低減し、また、硫黄含有量を0.3質量%以下、好ましくは0.2質量%以下、特に好ましくは0.1質量%以下まで低減した低リン低硫黄型の潤滑油組成物としても極めて有用である。

本発明の潤滑油組成物は、摩耗防止効果に優れるので、二輪車、四輪車、発電用、船用等のガソリンエンジン、ディーゼルエンジン、ガスエンジン等の内燃機関用潤滑油として好ましく使用することができ、低硫黄、低リンの潤滑油のため、特に酸化触媒、三元触媒、NO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒から選ばれる排ガス浄化触媒及び/又はDPF等の排ガス後処理装置、特に酸化触媒とDPFあるいはNO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒とDPFを組合せた排ガス後処理装置を装着した内燃機関に好適である。また、低硫黄燃料、例えば、硫黄分が50質量ppm以下、さらに好ましくは30質量ppm以下、特に好ましくは10質量ppm以下のガソリンや軽油や灯油、あるいは硫黄分が1質量ppm以下の燃料(LPG、天然ガス、硫黄分を実質的に含有しない水素、ジメチルエーテル、アルコール、GTL(ガストゥリキッド)燃料等)を用いる内燃機関用潤滑油、特にガソリンエンジン用あるいはガスエンジン用潤滑油として特に好ましく使用することができる。

また、本発明の上記のような極圧性能あるいは摩耗防止性能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、ギヤ油、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。

また、本発明の低硫黄、低リンエンジンシステムは、内燃機関用潤滑油組成物

として、潤滑油基油に前記（A）成分および（B）成分を含有し、硫黄含有量が0.3質量%以下で、かつリン含有量0.08質量%以下の潤滑油組成物を使用し、燃料として硫黄分が50質量ppm以下の燃料を使用するものであり、低硫黄、低リンでありながら摩耗防止性が改善され、酸化触媒、三元触媒、NO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒から選ばれる排ガス浄化触媒及び／又はDPF等の排ガス後処理装置に対する影響を低減することができる。

#### [産業上の利用可能性]

以上述べた通り、本発明の内燃機関用潤滑油組成物は、極圧性、摩耗防止性に優れる潤滑油組成物である。従って、これらの性能が要望される上記したような各種潤滑油に適用可能である。また、金属系清浄剤や無灰分散剤の種類や含有量の最適化により、高温清浄性、酸化安定性等をさらに改善することができる。さらに、組成物の硫黄含有量を0.3質量%以下、リン含有量を0.08質量%以下とした低硫黄、低リン型の潤滑油組成物として、あるいは、さらに組成物の硫酸灰分量を所望のレベル（例えば、0.01～1.2質量%、好ましくは0.8質量%以下、より好ましくは0.6質量%以下）に設定することができ、排ガス浄化装置（例えば、三元触媒や酸化触媒、NO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒等の排ガス触媒、及び／又はDPF（ディーゼルパーティキュレートフィルタ）等に対してもその浄化性能を悪化させないため内燃機関用潤滑油組成物として特に有用である。

さらに、本発明は、上記のような低硫黄、低リン型の潤滑油組成物により内燃機関を潤滑し、低硫黄燃料を使用することで排ガス浄化装置の性能を維持する低硫黄、低リンエンジンシステム（例えば、硫黄分50質量ppm以下の低硫黄軽油やサルファーフリーガソリン、LPガスあるいは天然ガス等を燃料として用いたコージェネレーション等の発電エンジンシステム、自動車用エンジンシステム等）として有用である。

#### [発明を実施するための最良の形態]

以下に本発明の内容を実施例及び比較例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例になんら限定されるものではない。

(実施例 1 および比較例 1 ~ 3)

表 1 に示す組成の本発明の潤滑油組成物 (実施例 1) 及び比較用の潤滑油組成物 (比較例 1 ~ 3) をそれぞれ調製した。得られた組成物について以下の (1) ~ (2) に示す性能評価試験を行い、得られた結果を表 1 に示した。

(1) 高速四球試験

ASTM D 2783-88 に準拠する高速四球試験において、室温、回転数 1800 rpm、荷重を徐々に加える条件で摩耗発生時の荷重 (LNSL) を測定した。LNSL の数値 (N) が高いほど摩耗防止性、極圧性に優れることを示す。

(2) ファレックス試験

ASTM D 3233 に準拠するファレックス試験において、A 法として、回転数 290 rpm、油温 52°C における焼付き発生時の荷重 (lbs) を測定した。また、B 法として、回転数 290 rpm、油温 80°C、250 lbs × 5 分間のなじみ運転を行った後に徐々に荷重を高めていく条件で、焼付き発生時の荷重 (lbs) を測定した。焼付き荷重が高いほど極圧性に優れることを示す。

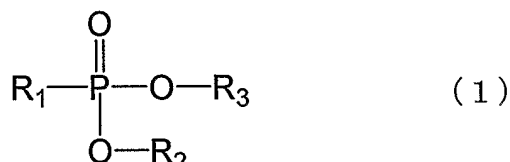
表 1 から明らかな通り、(A) 及び (B) 成分をそれぞれのリン元素換算での質量比を 40 : 60 の割合で併用し、組成物の硫黄含有量を 0.07 質量%、リン含有量を 0.05 質量% とした組成物 (実施例 1) は、(B) 成分又は (A) 成分を使用せず、リン含有量を 0.05 質量% とした組成物 (比較例 1、3) に比べ、摩耗防止性、極圧性に優れ、特にファレックス試験においては、相乗的に焼付き荷重が向上していることが分かる。また、実施例 1 の組成物における (A) 成分の代わりにプライマリーアルキル基を有するジチオリン酸亜鉛を使用した場合 (比較例 2) と比べても格段の焼付き荷重を示すことが分かる。なお、実施例 1 の組成物の塩基価維持性は、従来のジチオリン酸亜鉛をリン元素換算で 0.1 質量% 程度配合した組成物と比べ優れていることを確認している。

なお、実施例 1 の組成物について JASO M 328-95 に準拠した動弁摩耗試験 (100 時間、燃料として硫黄分が 10 質量 ppm 以下のサルファーフリーガソリンを使用) においても、動弁系摩耗防止性能に優れていることを確認している。



## 請 求 の 範 囲

1. 潤滑油基油に、(A) 一般式 (1) で表されるリン化合物およびそれらの塩からなる群より選ばれる少なくとも1種及び (B) セカンダリーアルキル基を有するジチオリン酸亜鉛を含有することを特徴とする内燃機関用潤滑油組成物。



(一般式 (1) において  $\text{R}_1$  は炭化水素基 (窒素および/または酸素を含有してもよい)、 $\text{R}_2$  および  $\text{R}_3$  は、それぞれ個別に水素または炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基 (窒素および/または酸素を含有してもよい) を示す。)

2. (C) 連鎖停止剤を含有することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

3. (D) 無灰分散剤および/または (E) 金属系清浄剤を含有することを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

4. 前記 (D) 無灰分散剤がホウ酸変性されていることを特徴とする請求の範囲第3項に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

5. (A) 成分と (B) 成分の合計の含有量がリン元素換算量で 0.08 質量%以下であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

6. 摩耗防止剤として使用されるイオウ含有化合物 ((B) 成分を除く) の含有量が組成物全量基準で、イオウ元素換算量で 0.1 質量%以下であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

7. 潤滑油基油の $\%C_A$ が3以下、硫黄分が0.05質量%以下であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

8. 内燃機関が、硫黄分50質量ppm以下の燃料を使用する内燃機関であることを特徴とする請求の範囲第1項～第7項のいずれかの項に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

9. 内燃機関が、酸化触媒、三元触媒、 $NO_x$ 吸蔵還元触媒から選ばれる排ガス浄化触媒及び／又はDPFを装着した内燃機関であることを特徴とする請求の範囲第1項～第8項のいずれかの項に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

10. 潤滑油基油に前記(A)成分から選ばれる少なくとも1種及び(B)セカンダリージチオリン酸亜鉛を含有し、組成物全量基準で、組成物の硫黄含有量が0.3質量%以下で、かつリン含有量が0.08質量%以下の内燃機関用潤滑油組成物により内燃機関を潤滑し、硫黄分50質量ppm以下の燃料を使用することを特徴とする低硫黄、低リンエンジンシステム。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/007337

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 Int.Cl<sup>7</sup> C10M137/00, F01M11/00// (C10M137/00, 137:10, 137:12),  
 C10N30:06, 40:25

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 Int.Cl<sup>7</sup> C10M137/00-137/16, C10N30:06, 40:25-40:28, F01M11/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 54-154406 A (Edwin Cooper, Inc.), 05 December, 1979 (05.12.79), & BE 875034 A & BR 7901795 A & CA 1104119 A & DE 2912866 A1 & FR 2421210 A1 & GB 2017748 A & US 4158633 A	1-10
Y	JP 56-53190 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 12 May, 1981 (12.05.81), (Family: none)	1-10
Y	JP 9-71795 A (Nippon Oil Co., Ltd.), 18 March, 1997 (18.03.97), (Family: none)	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 16 August, 2004 (16.08.04)	Date of mailing of the international search report 31 August, 2004 (31.08.04)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007337

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-31984 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 06 February, 2001 (06.02.01), (Family: none)	1-10
Y	JP 5-331483 A (Tonen Corp.), 14 December, 1993 (14.12.93), (Family: none)	1-10
Y	JP 2003-165992 A (Nippon Oil Corp.), 10 June, 2003 (10.06.03), (Family: none)	1-10
P, X	JP 2004-83751 A (Nippon Oil Corp.), 18 March, 2004 (18.03.04), (Family: none)	1-10

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))                  Int.Cl.<sup>7</sup> C10M 137/00, F01M 11/00                  //(C10M 137/00, 137:10, 137:12)                  C10N 30:06, 40:25</p>		
<p>B. 調査を行った分野                  調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))                  Int.Cl.<sup>7</sup> C10M 137/00-137/16                  C10N 30:06, 40:25-40:28                  F01M 11/00</p>		
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの                  日本国実用新案公報 1922-1996年                  日本国公開実用新案公報 1971-2004年                  日本国登録実用新案公報 1994-2004年                  日本国実用新案登録公報 1996-2004年</p>		
<p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p>		
<p>C. 関連すると認められる文献</p>		
<p>引用文献の                  カテゴリー*</p>	<p>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</p>	<p>関連する                  請求の範囲の番号</p>
<p>Y</p>	<p>JP 54-154406 A                  (エドウィン・クーパー・インコーポレーテッド),                  1979. 12. 05                  &amp;BE 875034 A                  &amp;BR 7901795 A                  &amp;CA 1104119 A                  &amp;DE 2912866 A1                  &amp;FR 2421210 A1                  &amp;GB 2017748 A                  &amp;US 4158633 A</p>	<p>1-10</p>
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>		
<p>* 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」 国際出願日前の出願または特許であるが、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                  「&amp;」 同一パテントファミリー文献</p>		
<p>国際調査を完了した日                  16. 08. 2004</p>	<p>国際調査報告の発送日                  31. 8. 2004</p>	
<p>国際調査機関の名称及びあて先                  日本国特許庁 (ISA/JP)                  郵便番号100-8915                  東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)                  山本 昌広</p>	<p>4V 9280</p>
<p>電話番号 03-3581-1101 内線 3483</p>		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
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	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 56-53190 A (出光興産株式会社) , 1981.05.12 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 9-71795 A (日本石油株式会社) , 1997.03.18 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 2001-31984 A (出光興産株式会社) , 2001.02.06 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 5-331483 A (東燃株式会社) , 1993.12.14 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 2003-165992 A (新日本石油株式会社) , 2003.06.10 (ファミリーなし)	1-10
P, X	JP 2004-83751 A (新日本石油株式会社) , 2004.03.18 (ファミリーなし)	1-10