(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 110168061 B
(45)授权公告日 2022.05.17

(21)申请号 201880007342.2

(22)申请日 2018.01.19

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110168061 A

(43)申请公布日 2019.08.23

(30)优先权数据
2017-007937 2017.01.19 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2019.07.17

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2018/001663 2018.01.19

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2018/135645 JA 2018.07.26

(73)专利权人 出光兴产株式会社
地址 日本东京都千代田区丸之内3丁目1番1号

(72)发明人 井上翔太 青木慎治

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 陈巍 梅黎

(51)Int.Cl.
C10M 141/10(2006.01)
C10M 135/10(2006.01)
C10M 137/10(2006.01)
C10M 139/00(2006.01)
C10M 159/22(2006.01)
C10M 159/24(2006.01)
C10N 10/04(2006.01)
C10N 30/00(2006.01)
C10N 30/06(2006.01)
C10N 30/10(2006.01)
C10N 40/04(2006.01)
C10N 40/08(2006.01)

(56)对比文件
CN 101646758 A,2010.02.10
CN 101184830 A,2008.05.21
WO 2014156325 A1,2014.10.02
CN 1400295 A,2003.03.05
JP H05105895 A,1993.04.27
JP 2009242677 A,2009.10.22
CN 104395446 A,2015.03.04
CN 1247219 A,2000.03.15
CN 105980535 A,2016.09.28

审查员 刘文军

权利要求书6页 说明书15页

(54)发明名称

润滑油组合物

(57)摘要

提供润滑油组合物,其含有基础油(A)、二硫代磷酸锌(B)、金属磺酸盐(C)、和含硼改性烯基琥珀酰亚胺(D1)的无灰系摩擦调节剂(D),用于具备湿式制动和湿式离合中的至少一种的机械。该润滑油组合物具有优异的氧化稳定性,同时抑制啸叫发生的效果、制动性也良好,能够适合应用于具备湿式制动、湿式离合的机械。

CN 110168061 B

1.润滑油组合物,其是油压操作油组合物,其含有基础油(A)、二硫代磷酸锌(B)、金属磺酸盐(C)和仅含硼改性烯基琥珀酰亚胺(D1)的无灰系摩擦调节剂(D),

构成成分(D1)的硼原子与氮原子的质量比B/N为0.6～2.0,

成分(D1)的以硼原子换算的含量以所述润滑油组合物的总量基准计为80～300质量ppm,

成分(D1)的以氮原子换算的含量以所述润滑油组合物的总量基准计为50~400质量ppm,

成分(B)的以锌原子换算的含量以所述润滑油组合物的总量基准计为100～2000质量ppm,

成分(C)的以金属原子换算的含量以所述润滑油组合物的总量基准计为200～4000质量ppm,

所述润滑油组合物用于具备湿式制动和湿式离合中的至少一种的建筑机械。

2.权利要求1所述的润滑油组合物,其进一步含有抗氧化剂(E)。

3.权利要求1或2所述的润滑油组合物,其中,成分(A)、成分(B)、成分(C)和成分(D)的总计含量以所述润滑油组合物的总量100质量%基准计,为60质量%以上且100质量%以下。

4.权利要求2所述的润滑油组合物,其中,成分(A)、成分(B)、成分(C)、成分(D)和成分(E)的总计含量以所述润滑油组合物的总量100质量%基准计,为65质量%以上且100质量%以下。

5.权利要求1或2所述的润滑油组合物,所述基础油(A)为选自矿物油和合成油中的一种以上。

6.权利要求5所述的润滑油组合物,其中,所述矿物油为选自:将石蜡系原油、中间基系原油、环烷烃系原油进行常压蒸馏而得到的常压渣油;将所述常压渣油进行减压蒸馏而得到的馏出油;对所述馏出油实施溶剂脱沥青、溶剂萃取、加氢裂化、溶剂脱蜡、催化脱蜡、加氢精制的精制处理中的1种以上而得到的矿物油;和通过对将天然气利用费托法而合成得到的蜡进行异构化而得到的矿物油中的一种以上。

7.权利要求5所述的润滑油组合物,其中,所述矿物油包含被分类为美国石油协会基础油类别的2类或3类的矿物油、或通过对GTL蜡进行异构化而得到的矿物油。

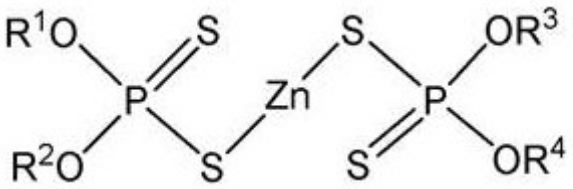
8.权利要求5所述的润滑油组合物,其中,所述合成油为选自α-烯烃均聚物、α-烯烃共聚物、异链烷烃、多元醇酯、二元酸酯、聚苯醚、聚亚烷基二醇、烷基苯和烷基萘中的一种以上。

9.权利要求1或2所述的润滑油组合物,其中,所述基础油(A)的40℃下的运动粘度为10~150mm^2/s。

10.权利要求1或2所述的润滑油组合物,其中,所述基础油(A)的粘度指数为80以上。

11.权利要求1或2所述的润滑油组合物,其中,所述基础油(A)的含量以所述润滑油组合物的总量100质量%基准计,为55质量%以上且98质量%以下。

12.权利要求1或2所述的润滑油组合物,其中,所述二硫代磷酸锌(B)为下述通式(b-1)所示的化合物,



(b-1)

上述式(b-1)中，R^1、R^2、R^3、R^4各自独立地表示烃基，彼此可以相同，也可以不同。

13.权利要求12所述的润滑油组合物，其中，上述式(b-1)中，R^1~R^4为碳原子数1~20的烃基。

14.权利要求12所述的润滑油组合物，其中，上述式(b-1)中，R^1~R^4各自独立地选自甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、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、辛烯基、壬烯基、癸烯基、十一碳烯基、十二碳烯基、十三碳烯基、十四碳烯基、十五碳烯基、环己基、二甲基环己基、乙基环己基、甲基环己基甲基、环己基乙基、丙基环己基、丁基环己基、庚基环己基、苯基、萘基、蒽基、联苯基、三联苯基、甲苯基、二甲基苯基、丁基苯基、壬基苯基、甲基苯甲基、二甲基萘基、苯基甲基、苯基乙基和二苯基甲基。

15.权利要求1或2所述的润滑油组合物，其中，成分(B)的以锌原子换算的含量以所述润滑油组合物的总量基准计为150～1200质量ppm。

16.权利要求1或2所述的润滑油组合物，其中，成分(B)的以锌原子换算的含量以所述润滑油组合物的总量基准计为500～1500质量ppm。

17.权利要求1或2所述的润滑油组合物，其中，成分(B)的含量以所述润滑油组合物的总量100质量%基准计，为0.01~2.00质量%。

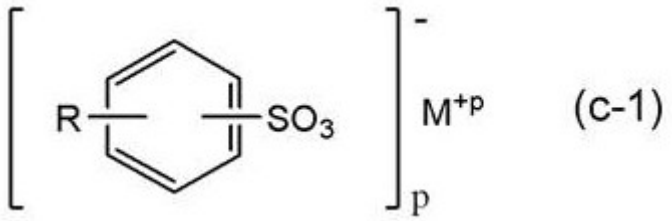
18.权利要求1或2所述的润滑油组合物，其中，所述金属磺酸盐(C)为含有选自碱金属和碱土金属中的金属原子的金属磺酸盐。

19.权利要求1或2所述的润滑油组合物，其中，所述金属磺酸盐(C)为含有选自钠原子、钙原子、镁原子和钡原子中的金属原子的金属磺酸盐。

20.权利要求1或2所述的润滑油组合物，其中，成分(C)含有磺酸钙。

21.权利要求20所述的润滑油组合物，其中，成分(C)中的磺酸钙的含量相对于所述润滑油组合物中包含的成分(C)的总量100质量%，为70~100质量%。

22.权利要求1或2所述的润滑油组合物，其中，所述金属磺酸盐(C)为下述通式(c-1)所示的1种以上的化合物，



(c-1)

上述通式(c-1)中，M表示金属原子，为碱金属或碱土金属，p表示M的价数，为1或2，

R表示氢原子、碳原子数1~18的烷基、碳原子数1~18的烯基、成环碳原子数3~18的环烷基、成环碳原子数6~18的芳基、碳原子数7~18的烷基芳基或碳原子数7~18的芳基烷基。

23.权利要求22所述的润滑油组合物，其中，在上述通式(c-1)中，M为钠原子、钙原子、

镁原子或钡原子。

24.权利要求1或2所述的润滑油组合物，其中，所述金属磺酸盐(C)为选自中性盐、碱性盐和过碱性盐中的一种以上。

25.权利要求24所述的润滑油组合物，其中，所述中性盐的碱值为0~30mgKOH/g。

26.权利要求24所述的润滑油组合物，其中，所述碱性盐的碱值或所述过碱性盐的碱值为100~600mgKOH/g。

27.权利要求1或2所述的润滑油组合物，其中，成分(C)的以金属原子换算的含量以所述润滑油组合物的总量基准计为300～2500质量ppm。

28.权利要求1或2所述的润滑油组合物，其中，成分(C)的以金属原子换算的含量以所述润滑油组合物的总量基准计为1000～3500质量ppm。

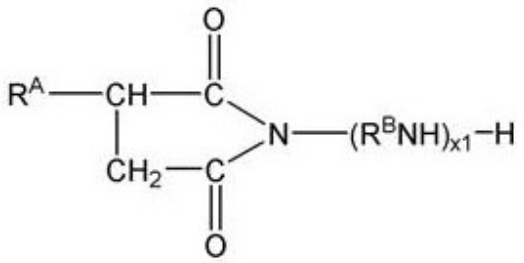
29.权利要求1或2所述的润滑油组合物，其中，成分(C)的含量以所述润滑油组合物的总量100质量%基准计，为0.01~3.0质量%。

30.权利要求1或2所述的润滑油组合物，其中，金属水杨酸盐的含量以所述润滑油组合物的总量基准计为低于0.03质量%。

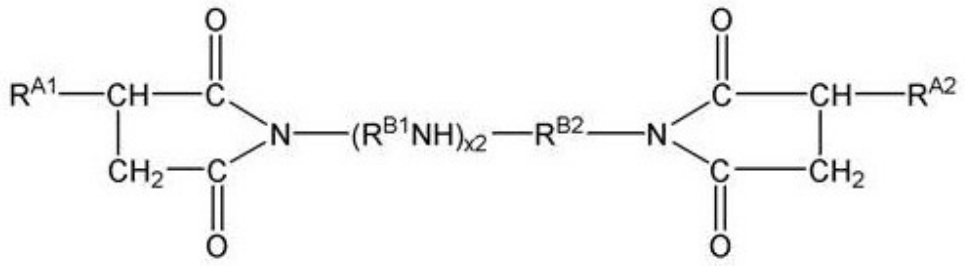
31.权利要求1或2所述的润滑油组合物，其中，金属水杨酸盐的含量相对于所述润滑油组合物中包含的成分(C)的总量100质量%，低于10质量%。

32.权利要求1或2所述的润滑油组合物，其中，所述硼改性烯基琥珀酰亚胺(D1)为烯基琥珀酰亚胺的硼改性物，该硼改性物为氧化硼、卤化硼、硼酸、硼酸酐、硼酸酯和硼酸的铵盐中的任一者。

33.权利要求1或2所述的润滑油组合物，其中，成分(D1)是以下述通式(d-11)或(d-12)表示的化合物的硼改性物，



(d-11)



(d-12)

上述通式(d-11)、(d-12)中，R^{A}、R^{A1}和R^{A2}各自独立地为重均分子量Mw为500～3000的烯基，

R^{B}、R^{B1}和R^{B2}各自独立地为碳原子数2～5的亚烷基，

x1为1～10的整数，x2为0～10的整数。

34.权利要求33所述的润滑油组合物，其中，在上述通式(d-11)和(d-12)中，R^{A}、R^{A1}和R^{A2}为选自聚丁烯基、聚异丁烯基和包含乙烯-丙烯单元的基团中的烯基。

35.权利要求33所述的润滑油组合物，其中，成分(D1)为使所述通式(d-11)或(d-12)所示的化合物、与选自醇、醛、酮、烷基酚、环状碳酸酯、环氧化合物和有机酸中的1种以上的化合物反应而得到的聚丁烯基琥珀酰亚胺的硼改性物。

36.权利要求1或2所述的润滑油组合物，其中，构成成分(D1)的硼原子与氮原子的质量比B/N为0.7～1.5。

37.权利要求1或2所述的润滑油组合物，其中，成分(D1)的以氮原子换算的含量以所述润滑油组合物的总量100质量%基准计，为80~300质量ppm。

38.权利要求1或2所述的润滑油组合物，其中，成分(D1)的含量以所述润滑油组合物的总量100质量%基准计，为0.05~4.0质量%。

39.权利要求1或2所述的润滑油组合物，其中，成分(D)的含量以所述润滑油组合物的总量100质量%基准计，为0.05~7.0质量%。

40.权利要求1或2所述的润滑油组合物，其中，源自成分(D)的氮原子的含量，以所述润滑油组合物的总量100质量%基准计，为100~350质量ppm。

41.权利要求2所述的润滑油组合物，其中，所述抗氧化剂(E)为选自酚系抗氧化剂、胺系抗氧化剂、钼系抗氧化剂、硫系抗氧化剂、磷系抗氧化剂中的一种以上。

42.权利要求2所述的润滑油组合物，其中，所述抗氧化剂(E)包含酚系抗氧化剂(E1)和胺系抗氧化剂(E2)。

43.权利要求42所述的润滑油组合物，其中，所述酚系抗氧化剂(E1)为选自2,6-二叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸异辛酯、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯、4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)和受阻酚系抗氧化剂中的一种以上。

44.权利要求42所述的润滑油组合物，其中，所述胺系抗氧化剂(E2)为二苯基胺化合物。

45.权利要求44所述的润滑油组合物，其中，所述二苯基胺系化合物为选自单辛基二苯基胺、单壬基二苯基胺、4,4'-二丁基二苯基胺、4,4'-二戊基二苯基胺、4,4'-二己基二苯基胺、4,4'-二庚基二苯基胺、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、四壬基二苯基胺和4,4'-双(α,α-二甲基苯甲基)二苯基胺中的一种以上。

46.权利要求42所述的润滑油组合物，其中，成分(E1)与成分(E2)的质量比(E1)/(E2)为1/6~6/1。

47.权利要求42所述的润滑油组合物，其中，成分(E1)和(E2)的总计含量相对于所述润滑油组合物中包含的成分(E)的总量100质量%，为60~100质量%。

48.权利要求2所述的润滑油组合物，其中，成分(E)的含量以所述润滑油组合物的总量100质量%基准计，为0.01~10.0质量%。

49.权利要求2所述的润滑油组合物，其中，作为不属于成分(B)~(E)的润滑油用添加剂，进一步含有选自粘度指数改进剂、降凝剂、耐磨耗剂、极压剂、金属系摩擦调节剂、防锈剂、金属惰化剂、抗乳化剂和消泡剂中的1种以上。

50.权利要求49所述的润滑油组合物，其中，所述润滑油用添加剂的各含量以润滑油组

合物的总量100质量%基准计，为0.001~15质量%。

51.权利要求49所述的润滑油组合物，其中，所述粘度指数改进剂为选自非分散型聚甲基丙烯酸酯、分散型聚甲基丙烯酸酯、烯烃系共聚物、分散型烯烃系共聚物、苯乙烯系共聚物中的一种以上。

52.权利要求49所述的润滑油组合物，其中，所述粘度指数改进剂的重均分子量Mw为500~1,000,000。

53.权利要求49所述的润滑油组合物，其中，所述粘度指数改进剂的重均分子量Mw为10,000~50,000。

54.权利要求53所述的润滑油组合物，其中，所述粘度指数改进剂的含量以所述润滑油组合物的总量基准计为0.01~8质量%。

55.权利要求1或2所述的润滑油组合物，其中，所述润滑油组合物的40℃下的运动粘度为10~100mm^2/s。

56.权利要求1或2所述的润滑油组合物，其中，所述润滑油组合物的粘度指数为100以上。

57.权利要求1或2所述的润滑油组合物，其中，对于所述润滑油组合物，在试验温度150℃的条件下进行168小时的按照JIS K 2514-1的内燃机用润滑油氧化稳定度试验时，按照JIS B 9931测定的试验后产生的淤渣量低于2.0mg/100ml。

58.权利要求1或2所述的润滑油组合物，其中，对于所述润滑油组合物，按照JCMAS P045，使用高压柱塞泵试验装置，在泵压力35MPa、试样油温度80℃、空气鼓入量1.0L/h的条件下，进行500小时的高压柱塞泵试验时，按照JIS B 9931测定的试验后产生的淤渣量低于3.0mg/100ml。

59.权利要求1或2所述的润滑油组合物，其中，按照JASO M349，使用低速滑动试验装置，在油温80℃、载荷0.5MPa下测定动摩擦系数时，转数1rpm时的动摩擦系数μ_1与转数50rpm时的动摩擦系数μ_{50}之比μ_1/μ_{50}为0.80以上且低于1.00。

60.权利要求59所述的润滑油组合物，其中，所述转数1rpm时的动摩擦系数μ_1为0.100以上且低于0.150。

61.权利要求1或2所述的润滑油组合物，其中，对于所述润滑油组合物，按照ASTM D2882，使用叶轮泵，在泵压力13.8MPa、油温66℃、转数1200rpm、试样油量60L、流量25L/分钟的条件下，运转100小时时的叶轮与定子的磨耗量低于40mg。

62.建筑机械，其具备使用了权利要求1~61任一项所述的润滑油组合物的湿式制动和湿式离合中的至少一种。

63.润滑油组合物的使用方法，其中，将权利要求1~61任一项所述的润滑油组合物用于具备湿式制动和湿式离合中的至少一种的建筑机械。

64.润滑油组合物的制造方法，其具有以下步骤(I)，

步骤(I)：向基础油(A)中配合二硫代磷酸锌(B)、金属磺酸盐(C)和仅含硼改性烯基琥珀酰亚胺(D1)的无灰系摩擦调节剂(D)的步骤，

构成成分(D1)的硼原子与氮原子的质量比B/N为0.6～2.0，

成分(D1)的以硼原子换算的含量以所述润滑油组合物的总量基准计为80～300质量ppm，

成分(D1)的以氮原子换算的含量以所述润滑油组合物的总量基准计为50~400质量ppm，

成分(B)的以锌原子换算的含量以所述润滑油组合物的总量基准计为100～2000质量ppm，

成分(C)的以金属原子换算的含量以所述润滑油组合物的总量基准计为200～4000质量ppm，

所述润滑油组合物是油压操作油组合物，用于具备湿式制动和湿式离合中的至少一种的建筑机械。

润滑油组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及润滑油组合物。

背景技术

[0002] 油压铲车、起重机、轮式装载机、推土机等建筑机械中搭载的油压机器要求在高压、高温、高速、高载荷下运转。因此，在用于建筑机械的油压机器中使用的油压操作油要求在高压、高温、高速、高载荷下经过长时间使用也不损害油压机器的性能那样的耐磨耗性、氧化稳定性。

[0003] 此外，这些建筑机械所具有的牵引电机、旋转电机等、带湿式盘式制动的绞盘等湿式制动、湿式离合的润滑中，一般而言兼用油压机器中使用的油压操作油。

[0004] 因此，对用于具备湿式制动、湿式离合的建筑机械的油压操作油，不仅要求上述的作为油压操作油的性能，还要求湿式制动、湿式离合的润滑性能。

[0005] 因此，用于具备湿式制动、湿式离合的建筑机械的油压操作油通常从应用于油压机器的观点出发，一定程度提高被要求减少的摩擦系数，进行旋转时的制动控制等。

[0006] 例如，专利文献1中，针对用于建筑机械的油压操作油组合物进行了研究，所述组合物为锌系，同时即使在高温和高压的条件下耐磨耗性和淤渣产生抑制性也优异，为了控制启动时、即将停止前的活动而减少了动摩擦系数，且静止摩擦系数高至不阻碍因湿式制动而导致的制动性能的程度。

[0007] 在此基础上，专利文献1中公开了用于建筑机械的油压操作油组合物，其以规定的范围含有基础油、二烷基二硫代磷酸锌、碱性水杨酸钙、含氮原子或氧原子且不含磷原子的无灰系摩擦调节剂。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1：日本特开2014-218625号公报。

发明内容

[0011] 发明要解决的课题

[0012] 然而，专利文献1中记载的建筑机械用油压操作油组合物为了在高温和高压的条件下抑制淤渣产生，作为分散剂而含有水杨酸钙。作为实施例而具体公开的油压操作油组合物确认到通过含有水杨酸钙而得到的对淤渣产生的抑制效果，但即将停止前的动摩擦系数μ_0与运转时的动摩擦系数μ_d之比[μ_0/μ_d]为0.750以下，相当低。

[0013] 因此，专利文献1中记载的建筑机械用油压操作油组合物在湿式离合试验中有可能产生发生啸叫、或者制动性的恶化之类的问题，不适合应用于起重机那样的特别要求制动性的机械中。

[0014] 本发明是鉴于上述问题点而做出的发明，其目的在于，提供在具有优异的氧化稳定性的同时、抑制啸叫发生的效果、制动性也良好、且能够适合地应用于具备湿式制动、湿

式离合的机械的润滑油组合物。

[0015] 用于解决课题的手段

[0016] 本发明人等发现，在包含二硫代磷酸锌的同时还含有金属磺酸盐、和含硼改性烯基琥珀酰亚胺的无灰系摩擦调节剂的润滑油组合物能够解决上述课题，从而完成了本发明。

[0017] 即，本发明涉及下述[1]~[3]。

[0018] [1]润滑油组合物，其含有基础油(A)、二硫代磷酸锌(B)、金属磺酸盐(C)、和含硼改性烯基琥珀酰亚胺(D1)的无灰系摩擦调节剂(D)，

[0019] 其用于具备湿式制动和湿式离合中的至少一种的机械。

[0020] [2]机械，其具备使用了上述[1]中记载的润滑油组合物的湿式制动和湿式离合中的至少一种。

[0021] [3]润滑油组合物的使用方法，其中，将上述[1]中记载的润滑油组合物用于具备湿式制动和湿式离合中的至少一种的机械。

[0022] 发明效果

[0023] 本发明的润滑油组合物在具有优异的氧化稳定性的同时，抑制啸叫发生的效果、制动性也良好。因此，能够适合地应用于具备湿式制动、湿式离合油的机械。

具体实施方式

[0024] 本说明书中，各原子的含量是指按照以下的标准测定的值。

[0025] • 锌原子(Zn)、钙原子(Ca)、硼原子(B)、和磷原子(P)：按照JPI-5S-38-03测定。

[0026] • 硫原子(S)：按照JIS K2541-6测定。

[0027] • 氮原子(N)：按照JIS K2609测定。

[0028] [润滑油组合物]

[0029] 本发明的润滑油组合物含有基础油(A)、二硫代磷酸锌(B)、金属磺酸盐(C)、和含硼改性烯基琥珀酰亚胺(D1)的无灰系摩擦调节剂(D)。

[0030] 应予说明，本发明的一个方式的润滑油组合物根据二硫代磷酸锌(B)的含量，可以进一步含有抗氧化剂(E)。

[0031] 此外，本发明的一个方式的润滑油组合物在不损害本发明的效果范围内，可以含有不属于上述成分的其他润滑油用添加剂。

[0032] 本发明的一个方式的润滑油组合物中，成分(A)、成分(B)、成分(C)、和成分(D)的总计含量以该润滑油组合物的总量(100质量%)基准计，优选为60质量%以上、更优选为70质量%以上、进一步优选为75质量%以上、更进一步优选为80质量%以上，此外，通常为100质量%以下、优选为99.0质量%以下、更优选为98.0质量%以下。

[0033] 本发明的一个方式的润滑油组合物中，成分(A)、成分(B)、成分(C)、成分(D)、和成分(E)的总计含量以该润滑油组合物的总量(100质量%)基准计，优选为65质量%以上、更优选为70质量%以上、更优选为75质量%以上、进一步优选为80质量%以上，此外，通常为100质量%以下、优选为99.5质量%以下、更优选为99.0质量%以下。

[0034] 本发明的润滑油组合物用于具备湿式制动和湿式离合中的至少一种的机械。

[0035] 如上所述，具备湿式制动、湿式离合的机械中，一般而言将油压机器中使用的润滑

油组合物兼用于该机械所具备的牵引电机、旋转电机等的湿式制动、湿式离合。

[0036] 因此，对用于具备湿式制动、湿式离合的机械的润滑油组合物，在具有作为油压操作油的性能、即优异的氧化稳定性的同时，还要求能够应用于湿式制动、湿式离合的润滑那样摩擦系数一定程度高、且抑制啸叫发生的效果、制动性良好这样的特性。

[0037] 然而，如专利文献1等中公开那样，与基础油和二硫代磷酸锌一起配合有金属水杨酸盐作为分散剂的润滑油组合物存在即将停止前的动摩擦系数μ_0与运转时的动摩擦系数μ_d之比[μ_0/μ_d]变低的倾向。例如，专利文献1的实施例所示的润滑油组合物中，该比[μ_0/μ_d]为0.750以下，相当低。

[0038] 如上所述，这样的润滑油组合物在应用于湿式制动、湿式离合时，存在由于摩擦系数的减少而导致发生啸叫、制动性恶化的担忧，在用于特别是要求制动性的起重机的绞盘那样的机械的情况下，预想难以控制绞盘的精细活动。

[0039] 另一方面，本发明的润滑油组合物与基础油(A)和二硫代磷酸锌(B)一起含有并非金属水杨酸盐而是金属磺酸盐(C)作为分散剂，进一步，作为摩擦调节剂而含有包含含氮原子和氧原子的硼改性烯基琥珀酰亚胺(D1)的无灰系摩擦调节剂(D)，从而在维持优异的氧化稳定性的同时，抑制啸叫发生的效果高，制动性也提高。

[0040] 以下，针对本发明的一个方式的润滑油组合物中包含的各成分进行说明。

[0041] ＜基础油(A)＞

[0042] 作为本发明的润滑油组合物中包含的基础油(A)，可以是矿物油，也可以是合成油，也可以是矿物油与合成油的混合油。

[0043] 作为矿物油，可以举出例如将石蜡系原油、中间基系原油、环烷烃系原油等原油进行常压蒸馏而得到的常压渣油；将这些常压渣油进行减压蒸馏而得到的馏出油；对该馏出油实施溶剂脱沥青、溶剂萃取、加氢裂化、溶剂脱蜡、催化脱蜡、加氢精制等精制处理中的1种以上而得到的矿物油；通过对将天然气利用费托法等而合成得到的蜡(GTL蜡(Gas To Liquids WAX，天然气合成油蜡))进行异构化而得到的矿物油(GTL)等。

[0044] 这些矿物油可以单独使用，也可以组合使用2种以上。

[0045] 这些之中，作为本发明的一个方式中使用的矿物油，优选包含通过实施溶剂脱沥青、溶剂萃取、加氢裂化、溶剂脱蜡、催化脱蜡、加氢精制等精制处理中的1种以上而得到的矿物油、或通过对GTL蜡进行异构化而得到的矿物油。

[0046] 此外，作为该矿物油，优选包含被分类为美国石油协会(API：American Petroleum Institute)基础油类别的2类或3类的矿物油、或通过对GTL蜡进行异构化而得到的矿物油，更优选包含被分类为该3类的矿物油、或通过对GTL蜡进行异构化而得到的矿物油。

[0047] 作为合成油，可以举出例如α-烯烃均聚物或α-烯烃共聚物(例如乙烯-α-烯烃共聚物等碳原子数8~14的α-烯烃共聚物)等聚α-烯烃；异链烷烃；多元醇酯、二元酸酯等酯；聚苯醚等醚；聚亚烷基二醇；烷基苯；烷基萘等合成油等。

[0048] 这些合成油可以单独使用，也可以组合使用2种以上。

[0049] 这些之中，作为本发明的一个方式中使用的合成油，优选包含选自聚α-烯烃、各种酯、和聚亚烷基二醇中的1种以上的合成油。

[0050] 作为基础油(A)的40℃下的运动粘度，优选为10~150mm^2/s、更优选为12~120mm^2/s、进一步优选为15~100mm^2/s。

[0051] 作为基础油(A)的粘度指数，优选为80以上、更优选为100以上、进一步优选为110以上。

[0052] 应予说明，本说明书中，“40℃下的运动粘度”和“粘度指数”是指按照JIS K 2283测定的值。

[0053] 此外，基础油(A)为选自矿物油和合成油中的2种以上的混合油的情况下，只要该混合油的运动粘度和粘度指数为上述范围即可。

[0054] 本发明的一个方式的润滑油组合物中，基础油(A)的含量以该润滑油组合物的总量(100质量%)基准计，通常为55质量%以上、优选为60质量%以上、更优选为65质量%以上、进一步优选为70质量%以上、更进一步优选为75质量%以上，此外，优选为98质量%以下、更优选为97质量%以下、进一步优选为95质量%以下、更进一步优选为93质量%以下。

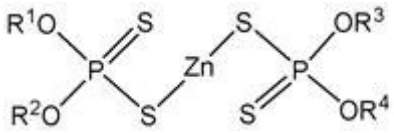
[0055] ＜二硫代磷酸锌(B)＞

[0056] 本发明的润滑油组合物中，由于含有二硫代磷酸锌(B)，因此提高了耐磨耗性和氧化稳定性，有效地抑制伴随使用而产生的金属磨耗、氧化劣化。

[0057] 作为本发明的一个方式的润滑油组合物中包含的二硫代磷酸锌(B)优选为下述通式(b-1)所示的化合物。

[0058] 应予说明，二硫代磷酸锌(B)可以单独使用，也可以组合使用2种以上。

[0059] [化1]

[0060] 

(b-1)

[0061] 上述式(b-1)中，R^1~R^4各自独立地表示烃基，彼此可以相同，也可以不同。

[0062] 作为能够选作R^1~R^4的具体的该烃基，可以举出例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、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、十八烷基等烷基；辛烯基、壬烯基、癸烯基、十一碳烯基、十二碳烯基、十三碳烯基、十四碳烯基、十五碳烯基等烯基；环己基、二甲基环己基、乙基环己基、甲基环己基甲基、环己基乙基、丙基环己基、丁基环己基、庚基环己基等环烷基；苯基、萘基、蒽基、联苯基、三联苯基等芳基；甲苯基、二甲基苯基、丁基苯基、壬基苯基、甲基苯甲基、二甲基萘基等烷基芳基；苯基甲基、苯基乙基、二苯基甲基等芳基烷基等。

[0063] 这些之中，作为R^1~R^4，优选为烷基。

[0064] 应予说明，该烷基可以为直链烷基，也可以为支链烷基，优选为支链烷基。

[0065] 应予说明，能够选作R^1~R^4的烃基的碳原子数优选为1~20、更优选为3~16、进一步优选为4~12、更进一步优选为5~10。

[0066] 本发明的一个方式的润滑油组合物中，从制成进一步提高氧化稳定性、提高淤渣析出的抑制效果、同时耐磨耗性优异的润滑油组合物的观点出发，成分(B)的以锌原子换算的含量以该润滑油组合物的总量(100质量%)基准计，优选为100质量ppm以上、更优选为150质量ppm以上、更优选为200质量ppm以上、进一步优选为250质量ppm以上，从进一步提高耐磨耗性的观点出发，更进一步优选为500质量ppm以上、特别优选为600质量ppm以上。

[0067] 应予说明，如果成分(B)的以锌原子换算的含量为500质量ppm以上，则可以不另外配合后述的抗氧化剂(E)，能够制备出淤渣析出的抑制效果高的润滑油组合物。

[0068] 此外，从制成将摩擦系数调整为规定值以上、能够抑制啸叫发生、制动性恶化之类的缺点的润滑油组合物的观点出发，成分(B)的以锌原子换算的含量以该润滑油组合物的总量(100质量%)基准计，优选为2000质量ppm以下、更优选为1500质量ppm以下、进一步优选为1200质量ppm以下、更进一步优选为1000质量ppm以下。

[0069] 本发明的一个方式的润滑油组合物中，作为成分(B)的含量(配合量)，进行制备以使得以锌原子换算的含量达到上述范围即可，以该润滑油组合物的总量(100质量%)基准计，通常为0.01~2.00质量%、优选为0.01~1.50质量%、更优选为0.01~1.00质量%、进一步优选为0.05~0.90质量%、更进一步优选为0.10~0.85质量%、特别优选为0.20~0.80质量%。

[0070] ＜金属磺酸盐(C)＞

[0071] 本发明的润滑油组合物中，由于含有金属磺酸盐(C)，因此在有效地表现出通过添加成分(B)而提高氧化稳定性的效果的同时，能够抑制制动性恶化之类的缺点。

[0072] 从上述观点出发，作为金属磺酸盐(C)，优选为含有选自碱金属和碱土金属中的金属原子的金属磺酸盐，更优选为含有选自钠原子、钙原子、镁原子、和钡原子中的金属原子的金属磺酸盐，特别是从制成适度提高高速度区域的摩擦系数、进一步提高制动性的润滑油组合物的观点出发，进一步优选包含磺酸钙。

[0073] 应予说明，本说明书中，“碱金属原子”是指锂原子(Li)、钠原子(Na)、钾原子(K)、铷原子(Rb)、铯原子(Cs)、和钫原子(Fr)。

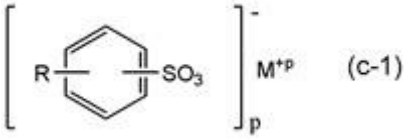
[0074] 此外，“碱土金属原子”是指铍原子(Be)、镁原子(Mg)、钙原子(Ca)、锶原子(Sr)、和钡原子(Ba)。

[0075] 本发明的一个方式的润滑油组合物中，作为成分(C)中的磺酸钙的含量，相对于润滑油组合物中包含的成分(C)的总量(100质量%)，优选为70~100质量%、更优选为80~100质量%、进一步优选为90~100质量%、更进一步优选为95~100质量%。

[0076] 作为本发明的一个方式的润滑油组合物中包含的金属磺酸盐(C)，优选为下述通式(c-1)所示的化合物。

[0077] 应予说明，金属磺酸盐(C)可以单独使用，也可以组合使用2种以上。

[0078] [化2]

[0079] 

(c-1)

[0080] 上述通式(c-1)中，M是金属原子，优选为碱金属或碱土金属，更优选为钠原子、钙原子、镁原子、或钡原子，进一步优选为钙原子或镁原子，更进一步优选为钙原子。

[0081] p是M的价数，为1或2。

[0082] R可以举出氢原子、碳原子数1~18的烷基、碳原子数1~18的烯基、成环碳原子数3~18的环烷基、成环碳原子数6~18的芳基、碳原子数7~18的烷基芳基、碳原子数7~18的芳基烷基等。

[0083] 金属磺酸盐(C)可以为中性盐、碱性盐、过碱性盐和它们的混合物中任一者，优选包含过碱性盐。

[0084] 金属磺酸盐(C)为中性盐的情况下，作为该中性盐的碱值，优选为0~30mgKOH/g、更优选为0~25mgKOH/g、进一步优选为0~20mgKOH/g。

[0085] 金属磺酸盐(C)为碱性盐或过碱性盐的情况下,作为该碱性盐或过碱性盐的碱值,优选为100~600mgKOH/g、更优选为120~550mgKOH/g、进一步优选为160~500mgKOH/g、更进一步优选为200~480mgKOH/g。

[0086] 应予说明,本说明书中,“碱值”是指按照JIS K2501“石油制品和润滑油-中和价试验方法”的7.而测定的基于高氯酸法的碱值。

[0087] 本发明的一个方式的润滑油组合物中,从制成适度提高高速度区域的摩擦系数、提高制动性的润滑油组合物的观点出发,成分(C)的以金属原子换算的含量以该润滑油组合物的总量(100质量%)基准计,优选为200质量ppm以上、更优选为300质量ppm以上、更优选为400质量ppm以上、进一步优选为500质量ppm以上、进一步优选为1000质量ppm以上、更进一步优选为1200质量ppm以上。

[0088] 此外,从制成能够更有效地抑制啸叫发生的润滑油组合物的观点出发,成分(C)的以金属原子换算的含量以该润滑油组合物的总量(100质量%)基准计,优选为4000质量ppm以下、更优选为3500质量ppm以下、进一步优选为2500质量ppm以下、更进一步优选为2000质量ppm以下。

[0089] 本发明的一个方式的润滑油组合物中,作为成分(C)的含量(配合量),进行制备以使得以金属原子换算的含量达到上述范围即可,以该润滑油组合物的总量(100质量%)基准计,优选为0.01~3.0质量%、更优选为0.05~2.7质量%、进一步优选为0.10~2.4质量%、更进一步优选为0.20~2.0质量%。

[0090] 应予说明,本发明的一个方式的润滑油组合物中,在不损害本发明的效果范围内,可以含有金属水杨酸盐,从制成适度提高高速度区域的摩擦系数、进一步提高制动性的润滑油组合物的观点出发,金属水杨酸盐的含量优选尽可能少。

[0091] 作为具体的金属水杨酸盐的含量,以前述润滑油组合物的总量(100质量%)基准计,优选低于0.03质量%、更优选低于0.01质量%、进一步优选低于0.001质量%、更进一步优选低于0.0001质量%。

[0092] 此外,作为金属水杨酸盐相对于前述润滑油组合物中包含的成分(C)的总量(100质量%)的含量,优选低于10质量%、更优选低于6质量%、进一步优选低于3质量%、更进一步优选低于1质量%。

[0093] <无灰系摩擦调节剂(D)>

[0094] 本发明的润滑油组合物由于含有包含硼改性烯基琥珀酰亚胺(D1)的无灰系摩擦调节剂(D),因此在有效地表现出通过添加成分(B)而提高氧化稳定性的效果的同时,能够抑制啸叫的发生、制动性的恶化之类的缺点。

[0095] 特别地,通过含有成分(D1),啸叫的发生、制动性的恶化之类的缺点的抑制效果与仅使用成分(C)的情况相比,能够显著提高。

[0096] 此外,本发明的一个方式的润滑油组合物中,从更有效地表现出通过添加成分(B)而提高氧化稳定性的效果、同时进一步抑制啸叫的发生、制动性的恶化之类的缺点的观点出发,成分(D)优选包含硼改性烯基琥珀酰亚胺(D1)、和具有烯基的不饱和胺(D2)。

[0097] 作为成分(D1)与成分(D2)的含量比[(D1)/(D2)],以质量比计,优选为2~100、更优选为3~80、更优选为4~60、进一步优选为5~50、更进一步优选为7~40。

[0098] 如果前述质量比[(D1)/(D2)]为2以上,则更容易表现出抑制制动性恶化的效果。

另一方面，如果质量比[(D1)/(D2)]为100以下，则更容易表现出抑制啸叫发生的效果。

[0099] 本发明的一个方式的润滑油组合物在不损害本发明的效果范围内，作为无灰系摩擦调节剂(C)，可以含有除了成分(D1)和(D2)之外的其他无灰系摩擦调节剂。

[0100] 其中，本发明的一个方式的润滑油组合物中，成分(D1)的含量相对于该润滑油组合物中包含的成分(D)的总量(100质量%)，优选为50质量%以上、更优选为60质量%以上、进一步优选为70质量%以上、更进一步优选为80质量%以上。

[0101] 此外，本发明的一个方式的润滑油组合物中，成分(D1)和(D2)的总计含量相对于该润滑油组合物中包含的成分(D)的总量(100质量%)，优选为60~100质量%、更优选为70~100质量%、进一步优选为80~100质量%、更进一步优选为90~100质量%。

[0102] 本发明的一个方式的润滑油组合物中，作为成分(D)的含量(配合量)，以该润滑油组合物的总量(100质量%)基准计，优选为0.05~7.0质量%、更优选为0.10~5.0质量%、进一步优选为0.20~4.0质量%、更进一步优选为0.30~3.2质量%。

[0103] 本发明的一个方式的润滑油组合物中，作为源自成分(D)的氮原子的含量，以该润滑油组合物的总量(100质量%)基准计，优选为15~900质量ppm、更优选为40~700质量ppm、进一步优选为55~500质量ppm、更进一步优选为100~350质量ppm。

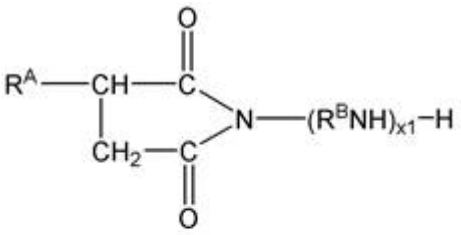
[0104] [硼改性烯基琥珀酰亚胺(D1)]

[0105] 作为本发明中使用的硼改性烯基琥珀酰亚胺(D1)，为烯基琥珀酰亚胺的硼改性物，作为该硼改性物，可以举出例如氧化硼、卤化硼、硼酸、硼酸酐、硼酸酯、硼酸的铵盐等。

[0106] 本发明的一个方式中，作为硼改性烯基琥珀酰亚胺(D1)，优选为下述通式(d-11)或(d-12)所示的化合物的硼改性物。

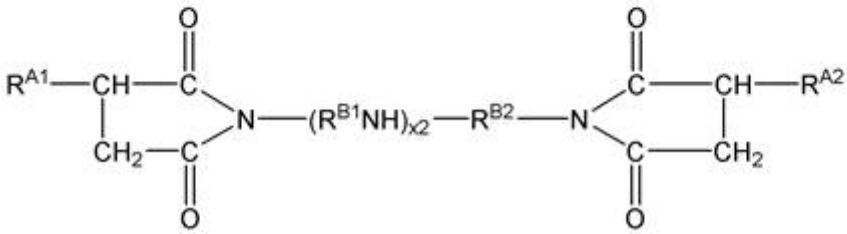
[0107] 应予说明，作为成分(D1)，可以为使下述通式(d-11)或(d-12)所示的化合物、与选自醇、醛、酮、烷基酚、环状碳酸酯、环氧化合物、和有机酸等中的1种以上的化合物反应而得到的聚丁烯基琥珀酰亚胺的硼改性物。

[0108] [化3]



(d-11)

[0109]



(d-12)

[0110] 上述通式(d-11)、(d-12)中、R^{A}、R^{A1}和R^{A2}各自独立地是重均分子量(Mw)为500~3000(优选为1000~3000)的烯基。

[0111] R^{B}、R^{B1}和R^{B2}各自独立地是碳原子数2~5的亚烷基。

[0112] x1为1~10的整数、优选为2~5的整数、更优选为3或4。

[0113] x2为0~10的整数、优选为1~4的整数、更优选为2或3。

[0114] 作为能够选作R^{A}、R^{A1}和R^{A2}的烯基，可以举出例如聚丁烯基、聚异丁烯基、包含乙烯-丙烯单元的基团等，这些之中，优选为聚丁烯基或聚异丁烯基。

[0115] 前述通式(d-11)所示的化合物可以通过例如使利用聚烯烃和马来酸酐的反应而得到的烯基琥珀酸酐与多胺反应而制造。

[0116] 上述聚烯烃可以举出例如将选自碳原子数为2~8的α-烯烃中的1种或2种以上聚合而得到的聚合物，优选为异丁烯与1-丁烯的共聚物。

[0117] 此外，作为上述多胺，可以举出例如乙二胺、丙二胺、丁二胺、戊二胺等单一二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、二(甲基亚乙基)三胺、二亚丁基三胺、三亚丁基四胺、和五亚戊基六胺等多亚烷基多胺；氨基乙基哌嗪等哌嗪衍生物等。

[0118] 前述通式(d-12)所示的化合物可以通过例如使上述的利用聚烯烃和马来酸酐的反应而得到的烯基琥珀酸酐与上述的多胺反应而制造。

[0119] 本发明的一个方式的润滑油组合物中，作为构成成分(D1)的硼原子与氮原子的质量比[B/N]，从有效地抑制啸叫的发生、制动性的恶化之类的缺点的观点出发，优选为0.2~3.0、更优选为0.4~2.5、进一步优选为0.6~2.0、更进一步优选为0.7~1.5。

[0120] 本发明的一个方式的润滑油组合物中，成分(D1)的以硼原子换算的含量以该润滑油组合物的总量(100质量%)基准计，优选为30~600质量ppm、更优选为50~500质量ppm、进一步优选为60~400质量ppm、更进一步优选为80~300质量ppm。

[0121] 本发明的一个方式的润滑油组合物中，成分(D1)的以氮原子换算的含量以该润滑油组合物的总量(100质量%)基准计，优选为10~800质量ppm、更优选为30~600质量ppm、进一步优选为50~400质量ppm、更进一步优选为80~300质量ppm。

[0122] 本发明的一个方式的润滑油组合物中，作为成分(D1)的含量(配合量)，进行制备以使得以硼原子换算的含量达到上述范围即可，以该润滑油组合物的总量(100质量%)基准计，优选为0.05~4.0质量%、更优选为0.10~3.0质量%、进一步优选为0.20~2.5质量%、更进一步优选为0.30~2.0质量%。

[0123] [具有烯基的不饱和胺(D2)]

[0124] 作为本发明的一个方式中使用的具有烯基的不饱和胺(D2)，可以举出具有1~3个烯基的伯~叔的不饱和胺。

[0125] 作为该烯基的碳原子数，优选为2~30、更优选为4~26、进一步优选为8~24、更进一步优选为10~20。

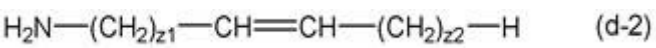
[0126] 应予说明，烯基可以为直链烯基，也可以为支链烯基，优选为直链烯基。

[0127] 本发明的一个方式中，不饱和胺(D2)优选为包含具有碳原子数2~30的烯基的伯不饱和胺(D21)。

[0128] 本发明的一个方式的润滑油组合物中，作为成分(D2)中的伯不饱和胺(D21)的含量，相对于润滑油组合物中包含的成分(D2)的总量(100质量%)，优选为70~100质量%、更优选为80~100质量%、进一步优选为90~100质量%、更进一步优选为95~100质量%。

[0129] 作为伯不饱和胺(D21)，优选为下述通式(d-2)所示的化合物。

[0130] [化4]

[0131] 

$$H_2N—(CH_2)_{z1}—CH=CH—(CH_2)_{z2}—H \qquad (d\text{-}2)$$

[0132] 上述通式(d-2)中，z1和z2各自独立为0以上的整数，z1+z2为0~28的整数。应予说明，z1+z2优选为2~24、进一步优选为6~22、更进一步优选为7~18。

[0133] 本发明的一个方式的润滑油组合物中，成分(D2)的以氮原子换算的含量以该润滑油组合物的总量(100质量%)基准计，优选为5~100质量ppm、更优选为10~80质量ppm、进一步优选为15~60质量ppm、更进一步优选为20~50质量ppm。

[0134] 本发明的一个方式的润滑油组合物中，作为成分(D2)的含量(配合量)，进行制备以使得以氮原子换算的含量达到上述范围即可，以该润滑油组合物的总量(100质量%)基准计，优选为0.001~3.0质量%、更优选为0.005~2.0质量%、进一步优选为0.01~1.5质量%、更进一步优选为0.02~1.2质量%。

[0135] [除了成分(D1)、(D2)之外的无灰系摩擦调节剂(D)]

[0136] 本发明的一个方式的润滑油组合物在不损害本发明的效果范围内，作为无灰系摩擦调节剂(C)，可以含有除了成分(D1)和(D2)之外的其他无灰系摩擦调节剂。

[0137] 作为其他无灰系摩擦调节剂，可以举出例如除了成分(D1)和(D2)之外的选自具有碳原子数2~30的烷基的脂肪族胺；脂肪酸酯、脂肪酸酰胺、脂肪酸、脂肪族醇、和脂肪族醚中的具有碳原子数2~30的烯基或烷基的化合物；磷酸酯；非硼改性烯基琥珀酰亚胺等。

[0138] 应予说明，本发明的一个方式的润滑油组合物中，在不损害本发明的效果范围内，可以含有非硼改性烯基琥珀酰亚胺，该非硼改性烯基琥珀酰亚胺的含量越少越优选。

[0139] 作为具体的非硼改性烯基琥珀酰亚胺的含量，以前述润滑油组合物中包含的成分(D1)的总量(100质量%)基准计，优选低于10质量%、更优选低于6质量%、进一步优选低于3质量%、更进一步优选低于1质量%。

[0140] ＜抗氧化剂(E)＞

[0141] 本发明的一个方式的润滑油组合物中，根据二硫代磷酸锌(B)的含量，可以进一步含有抗氧化剂(E)。

[0142] 作为抗氧化剂(E)，可以举出例如酚系抗氧化剂、胺系抗氧化剂、钼系抗氧化剂、硫系抗氧化剂、磷系抗氧化剂等。

[0143] 本发明的一个方式中，抗氧化剂(E)可以单独使用，也可以组合使用2种以上。

[0144] 这些之中，本发明的一个方式中，从进一步提高氧化稳定性的观点出发，抗氧化剂(E)优选包含酚系氧化防止(E1)和胺系抗氧化剂(E2)。

[0145] 作为酚系抗氧化剂(E1)，可以举出例如2,6-二叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸异辛酯、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯等单酚系抗氧化剂；4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)等二酚系抗氧化剂；受阻酚系抗氧化剂等。

[0146] 作为胺系抗氧化剂(E2)，优选为芳族胺化合物，更优选为选自二苯基胺化合物和萘基胺系化合物中的1种以上。

[0147] 作为前述二苯基胺系化合物，可以举出例如单辛基二苯基胺、单壬基二苯基胺等具有1个碳原子数1~30(优选为4~30、更优选为8~30)的烷基的单烷基二苯基胺系化合物；4,4'-二丁基二苯基胺、4,4'-二戊基二苯基胺、4,4'-二己基二苯基胺、4,4'-二庚基二苯基胺、4,4'-二辛基二苯基胺、4,4'-二壬基二苯基胺等具有2个碳原子数1~30(优选为4~30、更优选为8~30)的烷基的二烷基二苯基胺化合物；四丁基二苯基胺、四己基二苯基胺、四辛基

二苯基胺、四壬基二苯基胺等具有3个以上的碳原子数1~30(优选为4~30、更优选为8~30)的烷基的多烷基二苯基胺系化合物;4,4'-双(α,α-二甲基苯甲基)二苯基胺等。

[0148] 作为前述萘基胺系化合物,可以举出例如1-萘基胺、苯基-1-萘基胺、丁基苯基-1-萘基胺、戊基苯基-1-萘基胺、己基苯基-1-萘基胺、庚基苯基-1-萘基胺、辛基苯基-1-萘基胺、壬基苯基-1-萘基胺、癸基苯基-1-萘基胺、十二烷基苯基-1-萘基胺等。

[0149] 作为钼系抗氧化剂,可以举出例如三氧化钼和/或钼酸与胺化合物反应而得到的钼胺络合物等。

[0150] 作为硫系抗氧化剂,可以举出例如3,3'-硫代二丙酸二月桂基酯等。

[0151] 作为磷系抗氧化剂,可以举出例如亚磷酸酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲基膦酸二乙酯等。

[0152] 本发明的一个方式的润滑油组合物中,从进一步提高氧化稳定性的观点出发,成分(E1)与成分(E2)的质量比[(E1)/(E2)]优选为1/6~6/1、更优选为1/5~5/1、进一步优选为1/4~4/1、更进一步优选为1/3.5~3.5/1。

[0153] 本发明的一个方式的润滑油组合物中,成分(E1)和(E2)的总计含量相对于该润滑油组合物中包含的成分(E)的总量(100质量%),优选为60~100质量%、更优选为70~100质量%、进一步优选为80~100质量%、更进一步优选为90~100质量%。

[0154] 本发明的一个方式的润滑油组合物中,作为成分(E)的含量(配合量),以该润滑油组合物的总量(100质量%)基准计,优选为0.01~10.0质量%、更优选为0.05~7.0质量%、进一步优选为0.10~5.0质量%、更进一步优选为0.20~3.0质量%。

[0155] 应予说明,成分(B)的以锌原子换算的含量为500质量ppm以上的润滑油组合物中,即使不配合抗氧化剂(E),也可以使淤渣析出的抑制效果提高。

[0156] 因此,在该润滑油组合物中,可以不含抗氧化剂(E)。

[0157] <其他润滑油用添加剂>

[0158] 本发明的一个方式的润滑油组合物在不损害本发明的效果范围内,可以含有不属于上述成分(B)~(E)的其他润滑油用添加剂。

[0159] 作为其他润滑油用添加剂,可以举出例如粘度指数改进剂、降凝剂、耐磨耗剂、极压剂、金属系摩擦调节剂、防锈剂、金属惰化剂、抗乳化剂、消泡剂等。

[0160] 这些各润滑油用添加剂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0161] 这些润滑油用添加剂的各含量在不损害本发明的效果范围内,可以适当调整,以润滑油组合物的总量(100质量%)基准计,通常为0.001~15质量%、优选为0.005~10质量%、更优选为0.01~8质量%。

[0162] 应予说明,本说明书中,粘度指数改进剂、消泡剂等添加剂考虑到操作性、在基础油(A)中的溶解性,可以以在上述的基础油(A)中的一部分中稀释并溶解的溶液的形态与其他成分配合。这样的情况下,在本说明书中,消泡剂、粘度指数改进剂等添加剂的上述含量是指以除了稀释油之外的有效成分换算(树脂成分换算)计的含量。

[0163] 作为粘度指数改进剂,可以举出例如非分散型聚甲基丙烯酸酯、分散型聚甲基丙烯酸酯、烯烃系共聚物(例如乙烯-丙烯共聚物等)、分散型烯烃系共聚物、苯乙烯系共聚物(例如苯乙烯-二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯共聚物等)等聚合物。

[0164] 作为这些粘度指数改进剂的重均分子量(Mw),通常为500~1,000,000、优选为5,

000~100,000、更优选为10,000~50,000，根据聚合物的种类而适当设定。

[0165] 本说明书中，各成分的重均分子量(Mw)是通过凝胶渗透色谱(GPC)法测定的标准聚苯乙烯换算的值。

[0166] 作为降凝剂，可以举出例如乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、氯化石蜡与萘的缩合物、氯化石蜡与苯酚的缩合物、聚甲基丙烯酸酯、聚烷基苯乙烯等。

[0167] 作为耐磨耗剂或极压剂，可以举出例如作为除了成分(B)之外的磷化合物的磷酸锌、二硫代氨基甲酸锌、二硫代氨基甲酸钼、二硫代磷酸钼、二硫化物类、硫化烯烃类、硫化油脂类、硫化酯类、硫代碳酸酯类、硫代氨基甲酸酯类、多硫化物类等含硫化合物；亚磷酸酯类、磷酸酯类、膦酸酯类、和它们的胺盐或金属盐等含磷化合物；硫代亚磷酸酯类、硫代磷酸酯类、硫代膦酸酯类、和它们的胺盐或金属盐等含硫和磷的化合物。

[0168] 作为金属系摩擦调节剂，可以举出例如二硫代氨基甲酸钼(MoDTC)、二硫代磷酸钼(MoDTP)、钼酸的胺盐等钼系摩擦调节剂等。

[0169] 作为防锈剂，可以举出例如脂肪酸、烯基琥珀酸半酯、脂肪酸皂、烷基磺酸盐、多元醇脂肪酸酯、脂肪酸胺、氧化石蜡、烷基聚氧乙烯醚等。

[0170] 作为金属惰化剂，可以举出例如苯并三唑系化合物、甲苯基三唑系化合物、噻二唑系化合物、咪唑系化合物、嘧啶系化合物等。

[0171] 作为抗乳化剂，可以举出例如蓖麻油的硫酸酯盐、石油砜酸盐等阴离子性表面活性剂；季铵盐、咪唑啉类等阳离子性表面活性剂；聚氧亚烷基聚二醇和其二羧酸的酯；烷基酚-甲醛缩聚物的环氧烷烃加成物等。

[0172] 作为消泡剂，可以举出例如硅酮油、氟硅酮油、氟烷基醚等。

[0173] [润滑油组合物的各种性状]

[0174] 本发明的一个方式的润滑油组合物的40℃下的运动粘度优选为10~100mm^2/s、更优选为13~75mm^2/s、进一步优选为25~55mm^2/s。

[0175] 本发明的一个方式的润滑油组合物的粘度指数优选为100以上、更优选为120以上、进一步优选为130以上。

[0176] 本发明的润滑油组合物在具有优异的氧化稳定性的同时，抑制啸叫发生的效果、制动性也良好，因此能够适合用于具备湿式制动和湿式离合中的至少一种的机械。

[0177] 针对本发明的一个方式的润滑油组合物，在试验温度150℃的条件下进行168小时的按照JIS K 2514-1的内燃机用润滑油氧化稳定度试验(ISOT)时，作为按照JIS B 9931测定的试验后产生的淤渣量，优选低于2.0mg/100ml、更优选低于1.5mg/100ml、进一步优选低于1.0mg/100ml。

[0178] 该淤渣量越少，则可以说是即使在高温下也具有越优异的氧化稳定性的润滑油组合物。

[0179] 应予说明，本说明书中，上述的淤渣量是指按照后述的实施例中记载的方法测定的值。

[0180] 针对本发明的一个方式的润滑油组合物，按照JCMAS P045，使用高压柱塞泵试验装置(泵：BOSCH-REXROTH A2F10)，在泵压力35MPa、试样油温度80℃、空气鼓入量1.0L/h的条件下，进行500小时的高压柱塞泵试验时，作为按照JIS B 9931测定的试验后产生的淤渣量，优选低于3.0mg/100ml、更优选低于2.0mg/100ml、进一步优选低于1.0mg/100ml。

[0181] 该淤渣量越少，则可以说是即使在高压下也具有越优异的氧化稳定性的润滑油组合物。

[0182] 应予说明，本说明书中，上述的淤渣产生量是指按照后述的实施例中记载的方法测定的值。

[0183] 针对本发明的一个方式的润滑油组合物，按照JASO M349，使用低速滑动试验装置，在油温80℃、载荷0.5MPa下测定动摩擦系数时，作为转数1rpm时的动摩擦系数μ_1与转数50rpm时的动摩擦系数μ_{50}之比[μ_1/μ_{50}]，从使抑制啸叫发生的效果、制动性良好的观点出发，优选为0.80以上且低于1.00、更优选为0.80以上且低于0.95、进一步优选为0.81以上且低于0.90。

[0184] 转数1rpm时的动摩擦系数μ_1优选为0.100以上且低于0.150、更优选为0.105以上且低于0.140、进一步优选为0.110以上且低于0.130。

[0185] 应予说明，动摩擦系数μ_1可以视为即将停止前的动摩擦系数，另一方面，动摩擦系数μ_{50}可以视为运转时的动摩擦系数。比[μ_1/μ_{50}]是成为制动性的指标的物性值，只要为上述范围，则可以称制动性良好。

[0186] 此外，本说明书中，上述的动摩擦系数μ_1和比[μ_1/μ_{50}]是指按照上述的实施例中记载的方法测定的值。

[0187] 针对本发明的一个方式的润滑油组合物，按照ASTM D2882，作为在后述的实施例中记载的条件下测定得到的运转叶轮泵(ビッカース公司制、制品名“V-104C”)100小时时的叶轮与定子的磨耗量，优选低于40mg、更优选低于36mg、进一步优选低于30mg、更进一步优选低于25mg。

[0188] [润滑油组合物的用途]

[0189] 本发明的润滑油组合物即使应用于湿式制动、湿式离合的润滑，也能够抑制啸叫的发生，使制动性良好，因此优选用作油压操作油组合物，其用于具备湿式制动和湿式离合中的至少一种的机械。

[0190] 作为该机械，优选为建筑机械，更优选为起重机。

[0191] 作为在此所称的建筑机械，可以举出例如移动式起重机、固定式起重机、转臂起重机等起重机；油压铲车、微型铲车、轮式油压铲车等挖掘机械；推土机等整地机械；轮式装载机等装载机械；不平整地面搬运车等搬运机械；振动压路机等紧固机械；破碎机等解体用机械；打桩机、钻土器等基础施工用机械；混凝土泵車等混凝土・沥青机械；高空作业车、铺装机械、盾构机、掘进机、除雪机等。

[0192] 即，本发明的润滑油组合物由于具有优异的制动性，因此优选为用于特别要求制动性的建筑机械的油压操作油组合物，具体而言，更优选为用于起重机的油压操作油组合物。

[0193] 即，本发明还可以提供以下所示的机械、和润滑油组合物的使用方法。

[0194] (1)机械，其具备湿式制动和湿式离合中的至少一种，使用润滑油组合物，所述润滑油组合物含有基础油(A)、二硫代磷酸锌(B)、金属磺酸盐(C)、和含硼改性烯基琥珀酰亚胺(D1)的无灰系摩擦调节剂(D)。

[0195] (2)润滑油组合物的使用方法，其中，将润滑油组合物用于具备湿式制动和湿式离合中的至少一种的机械，所述润滑油组合物含有基础油(A)、二硫代磷酸锌(B)、金属磺酸盐

(C)、和含硼改性烯基琥珀酰亚胺(D1)的无灰系摩擦调节剂(D)、

[0196] 应予说明,上述(1)和(2)中规定的润滑油组合物的适合方式如上所述。

[0197] 此外,作为前述机械,优选为建筑机械,更优选为起重机。

[0198] [润滑油组合物的制造方法]

[0199] 本发明还提供具有下述步骤(I)的润滑油组合物的制造方法。

[0200] 步骤(I):向基础油(A)中配合二硫代磷酸锌(B)、金属磺酸盐(C)、和含硼改性烯基琥珀酰亚胺(D1)的无灰系摩擦调节剂(D)的步骤。

[0201] 上述步骤(I)中,所配合的成分(A)、(B)、(C)和(D)、以及根据需要而配合的成分(E)、其他润滑油用添加剂如上所述,适合的成分的种类、各成分的含量也如上所述。

[0202] 此外,本步骤中,还可以同时配合除了这些成分之外的其他润滑油用添加剂。

[0203] 应予说明,步骤(I)中配合的各成分可以在添加稀释油等而制成溶液(分散体)的形态后,进行配合。配合各成分后,优选通过公知的方法搅拌从而使其均匀分散。

实施例

[0204] 接着,通过实施例进一步详细说明本发明,但本发明不因这些例子而受到任何限定。应予说明,实施例和比较例中使用的各成分和所得润滑油组合物的各种性状按照下述方法测定。

[0205] ＜40℃和100℃下的运动粘度＞

[0206] 按照JIS K 2283测定。

[0207] ＜粘度指数＞

[0208] 按照JIS K 2283测定。

[0209] ＜锌原子、钙原子、硼原子、和磷原子的含量＞

[0210] 按照JPI-5S-38-03测定。

[0211] ＜氮原子的含量＞

[0212] 按照JIS K2609测定。

[0213] ＜硫原子的含量＞

[0214] 按照JIS K2541-6测定。

[0215] ＜碱值(高氯酸法)＞

[0216] 按照JIS K2501测定。

[0217] ＜重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)＞

[0218] 使用凝胶渗透色谱装置(アジレント公司制,“1260型HPLC”),在下述的条件下测定,使用以标准聚苯乙烯换算计测定的值。

[0219] (测定条件)

[0220] • 柱:将2根“Shodex LF404”依次连接得到。

[0221] • 柱温度:35℃

[0222] • 洗脱溶剂:氯仿

[0223] • 流速:0.3mL/分钟。

[0224] 实施例1~3、比较例1~3

[0225] 按照表1所示的配合量添加以下所示的矿物油和各种添加剂,充分混合,分别制备

润滑油组合物。

[0226] 实施例和比较例中使用的矿物油和各种添加剂的详情如下所示。

[0227] (成分(A))

[0228] •“矿物油”:在API类别中被分类为3类的100N矿物油与被分类为2类的500N矿物油的混合矿物油(100N矿物油/500N矿物油=86/14(质量比))、40℃运动粘度=23.57mm^2/s、粘度指数=118。

[0229] (成分(B))

[0230] •“ZnDTP”:二烷基二硫代磷酸锌(前述通式(b-1)中的R^1~R^4为2-乙基己基的化合物)、锌原子的含量=9.9质量%、磷原子的含量=8.0质量%、硫原子的含量=16.6质量%。

[0231] (成分(C))

[0232] •“Ca磺酸盐”:过碱性磺酸钙、碱值(高氯酸法)=450mgKOH/g、钙原子的含量=20.0质量%、硫原子的含量=1.4质量%。

[0233] (成分(D1))

[0234] •“硼改性烯基琥珀酰亚胺”:具有数均分子量(Mn)1000的聚丁烯基的聚丁烯基琥珀酸单酰亚胺的硼改性物(前述通式(d-11)所示的化合物的硼改性物)。硼原子的含量=3.1质量%、氮原子的含量=3.8质量%。硼原子与氮原子的质量比(B/N)=0.82。

[0235] (成分(D2))

[0236] •“油烯基胺”:前述通式(b-2)中、z1=z2=8的伯不饱和胺、氮原子的含量=5.2质量%。

[0237] (成分(E1))

[0238] •“酚系抗氧化剂”:2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(DBPC)。

[0239] (成分(E2))

[0240] •“胺系抗氧化剂”:烷基化二苯基胺、氮原子的含量=4.6质量%。

[0241] (其他添加剂)

[0242] •“粘度指数改进剂”:重均分子量(Mw)30,000~45,000的聚甲基丙烯酸酯。

[0243] •“其他添加剂”:降凝剂、极压剂、防锈剂、铜惰化剂、抗乳化剂、和消泡剂的混合添加剂。

[0244] 针对实施例和比较例中制备的润滑油组合物,进行以下的试验。这些结果示于表1。

[0245] (1)内燃机用润滑油氧化稳定度试验(ISOT)

[0246] 在试验温度150℃的条件下,进行168小时的按照JIS K 2514-1的内燃机用润滑油氧化稳定度试验(ISOT)。并且,按照JIS B 9931,测定试验后产生的淤渣量(mg/100ml)。

[0247] (2)高压柱塞泵试验

[0248] 按照JCMAS P045,使用高压柱塞泵试验装置(泵:BOSCH-REXROTH A2F10),在泵压力35MPa、试样油温度80℃、空气鼓入量1.0L/h)的条件下,进行500小时的高压柱塞泵试验。并且,按照JIS B 9931,测定试验后产生的淤渣量(mg/100ml)。

[0249] (3)低速滑动摩擦试验

[0250] 按照JASO M349-12,使用低速滑动试验装置(制品名“L.V.F.A”、オートマックス株式会社制),在油温80℃、载荷0.5MPa的条件下,测定转数1rpm时的动摩擦系数μ_1与转数

50rpm时的动摩擦系数μ_{50}。并且，算出动摩擦系数μ_1与μ_{50}之比[μ_1/μ_{50}]。

[0251] (4)叶轮泵磨耗试验

[0252] 使用叶轮泵(ビッカース公司制、制品名“V-104C”)，按照ASTM D2882，在泵压力13.8MPa、油温66℃、转数1200rpm、试样油量60L、流量25L/分钟的条件下，测定运转100小时的叶轮与定子的磨耗量(单位:mg)。

[0253] [表1]

表1

[0254]

				实施例1	实施例2	实施例3	比较例1	比较例2	比较例3
组成	成分(A):矿物油		质量%	89.25	89.20	90.89	90.03	89.80	89.85
	成分(B):ZnDTP		质量%	0.38	0.38	0.75	-	0.38	0.38
			Zn换算(质量ppm)	376	376	720	-	376	376
	成分(C):磺酸钙		质量%	0.45	0.45	0.84	-	0.45	0.45
			Ca换算(质量ppm)	900	900	1800	-	900	900
	成分(D1):硼改性烯基琥珀酰亚胺		质量%	0.60	0.60	0.60	0.60	-	-
			B换算(质量ppm)	186	186	186	186	-	-
			N换算(质量ppm)	228	228	228	228	-	-
	成分(D2):油烯基胺		质量%	-	0.05	-	0.05	0.05	-
			N换算(质量ppm)	-	26	-	26	26	-
	成分(E1):酚系抗氧化剂		质量%	0.60	0.60	-	0.60	0.60	0.60
	成分(E2):胺系抗氧化剂		质量%	0.20	0.20	-	0.20	0.20	0.20
	粘度指数改进剂*1)		质量%	6.30	6.30	6.30	6.30	6.30	6.30
	其他添加剂		质量%	2.22	2.22	0.62	2.22	2.22	2.22
	总计		质量%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
成分(D1)与成分(D2)的含量比[(D1)/(D2)]			(质量比)	-	12.00	-	12.00	-	-
油压操作油组合物的性状		40℃运动粘度	mm^2/s	34.26	34.27	34.43	33.75	33.52	33.51
		粘度指数	-	180	180	180	181	182	182
评价项目	(1)ISOT	淤渣量	mg/100ml	1>	1>	1>	2	1>	1>
	(2)高压柱塞泵试验	淤渣量	mg/100ml	1>	1>	1>	3	1>	1>
	(3)低速滑动摩擦试验	μ_1	-	0.115	0.111	0.112	0.094	0.089	0.094
		μ_{50}	-	0.140	0.135	0.134	0.127	0.120	0.134
		μ_1/μ_{50}	-	0.82	0.82	0.84	0.74	0.74	0.70
	(4)叶轮泵磨耗试验	磨耗量	mg	35.6	33.2	24.4	120.1	40.5	42.2

[0255] *以用矿物油稀释的溶液形式配合，表1中记载的配合量表示除了作为稀释油的矿物油之外的以树脂成分换算计的配合量。

[0256] 根据表1，实施例1~3中制备的润滑油组合物由于在ISOT和高压柱塞泵试验中的淤渣量少，因此可以说高温下和高压下的氧化稳定性高。此外，μ_1/μ_{50}的值为0.80以上且低于1.00，因此可以认为抑制啸叫发生的效果也高，制动性也良好。进一步，耐磨耗性也优异。

[0257] 另一方面，比较例1~3中制备的润滑油组合物由于μ_1/μ_{50}的值低，因此容易发生啸叫，可以认为制动性方面也存在问题，此外，与实施例1~3相比，得到耐磨耗性也差的结果。