

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5079407号  
(P5079407)

(45) 発行日 平成24年11月21日(2012.11.21)

(24) 登録日 平成24年9月7日(2012.9.7)

(51) Int.Cl.		F I
<b>C 1 O M 163/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 O M 163/00
<b>C 1 O M 167/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 O M 167/00
<b>C 1 O M 169/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 O M 169/04
C 1 O M 101/02	(2006.01)	C 1 O M 101/02
C 1 O M 129/40	(2006.01)	C 1 O M 129/40

請求項の数 14 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-170667 (P2007-170667)  
 (22) 出願日 平成19年6月28日 (2007.6.28)  
 (65) 公開番号 特開2009-7484 (P2009-7484A)  
 (43) 公開日 平成21年1月15日 (2009.1.15)  
 審査請求日 平成21年8月13日 (2009.8.13)

(73) 特許権者 391050525  
 シェブロンジャパン株式会社  
 東京都港区愛宕2丁目5番1号  
 (74) 代理人 100074675  
 弁理士 柳川 泰男  
 (72) 発明者 竹内 佳尚  
 静岡県榛原郡吉田町片岡1662-8  
 (72) 発明者 村松 孝広  
 静岡県御前崎市白羽5406-4  
 (72) 発明者 山下 幸人  
 静岡県御前崎市白羽5714-10  
 (72) 発明者 中里 守国  
 静岡県御前崎市新池田2197-1

審査官 坂井 哲也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 省燃費ディーゼルエンジン潤滑用潤滑油組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

潤滑粘度の基油及び下記の添加剤成分を含み、硫酸灰分量が1.1質量%以下、硫黄含有量が0.5質量%以下、そしてリン含有量が0.12質量%以下であるディーゼルエンジン潤滑用の潤滑油組成物：

- a) 金属量換算値で0.01~0.4質量%の、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属のアルキルサリシレート及び/又はアルキルカルボキシレートを含有金属含有清浄剤、
- b) 窒素量換算値で0.01~0.3質量%の窒素含有無灰性分散剤及び/又は窒素含有分散型粘度指数向上剤、
- c) 0.1~5質量%の脂肪酸と脂肪族アミンとの中和塩、そして
- d) 0.1~5質量%の酸化防止剤。

10

【請求項2】

脂肪酸と脂肪族アミンとの中和塩が、炭素原子数8~30の脂肪酸と炭素原子数8~30の脂肪族アミンとの中和塩である請求項1に記載の潤滑油組成物。

【請求項3】

脂肪酸が不飽和脂肪酸で脂肪族アミンが飽和脂肪族アミンである請求項2に記載の潤滑油組成物。

【請求項4】

脂肪酸が直鎖状の不飽和脂肪酸である請求項3に記載の潤滑油組成物。

【請求項5】

20

直鎖状の不飽和脂肪酸がオレイン酸である請求項 4 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 6】

脂肪族アミンが直鎖状の飽和脂肪族アミンである請求項 3 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 7】

直鎖状の飽和脂肪族アミンがステアリルアミンである請求項 6 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 8】

脂肪酸と脂肪族アミンとの中和塩の含有量が 0.1 ~ 2 質量%の範囲にある請求項 1 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 9】

アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属のアルキルサリシレート及び / 又はアルキルカルボキシレートの含有量が金属量換算値で 0.1 ~ 0.4 質量%の範囲にある請求項 1 に記載の潤滑油組成物。

10

【請求項 10】

潤滑粘度の基油が、飽和成分 85 質量%以上、粘度指数 110 以上、そして硫黄含有量が 0.01 質量%以下である請求項 1 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 11】

窒素含有無灰性分散剤の質量平均分子量が 4500 ~ 20000 の範囲にある請求項 1 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 12】

さらにジヒドロカルビルジチオリン酸亜鉛もしくはジヒドロカルビルリン酸亜鉛をリン量換算値で 0.01 ~ 0.12 質量%含有する請求項 1 に記載の潤滑油組成物。

20

【請求項 13】

TBN が 2 ~ 15 mg · KOH / g の範囲にある請求項 1 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 14】

請求項 1 に記載の潤滑油組成物を用いての潤滑下にてディーゼルエンジンを運転する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、内燃機関、特にディーゼルエンジン、の潤滑用の潤滑油組成物に関し、特に、低硫黄燃料を用いて運転されるディーゼルエンジン搭載車のディーゼルエンジンの潤滑に適し、かつ省燃費でのディーゼルエンジンの作動を可能にする潤滑油組成物に関する。

30

【背景技術】

【0002】

従来から、ガソリンエンジン搭載車の排出ガス規制に対応するために、ガソリンエンジンの潤滑に使用される潤滑油組成物としては、低硫酸灰分含有量、低硫黄含有量、そして低リン含有量の潤滑油組成物が求められてきた。また、近年急激に厳しくなった排出ガス規制に対応するため、エンジンの排出ガス浄化装置を備え、低硫黄軽油、バイオディーゼル燃料、ジメチルエーテル等の低硫黄燃料を用いて運転されるディーゼルエンジン搭載車のエンジンの潤滑に使用される潤滑油組成物についても、低硫酸灰分含有量、低硫黄含有量、そして低リン含有量の潤滑油組成物が求められるようになっている。

40

【0003】

現在利用されているガソリンエンジン油（ガソリンエンジン潤滑用潤滑油）やディーゼルエンジン油（ディーゼルエンジン潤滑用潤滑油）は、多量成分としての潤滑粘度の基油を含み、これに各種の添加剤成分を添加した組成物である。添加剤成分としては、各種の金属含有清浄剤、無灰性分散剤、酸化防止剤、摩擦調整剤などが必須成分として用いられている。

【0004】

金属含有清浄剤は、燃料の燃焼により生成する硫酸を中和する機能を持ち、ガソリンエンジンに比べて硫黄含有量が高い燃料を用いるディーゼルエンジンの潤滑のためには必須

50

の成分とされている。ディーゼルエンジン潤滑用の潤滑油組成物では、この硫酸中和機能に対応するTBN(全塩基価)がおよそ2~15mg・KOH/gの範囲となるように、金属含有清浄剤が添加される。

【0005】

酸化防止作用、摩耗防止作用、耐極圧機能などの多くの機能を持つジチオリン酸亜鉛(特に、ジヒドロカルビルジチオリン酸亜鉛あるいはジアルキルジチオリン酸亜鉛)は、従来のディーゼルエンジン潤滑用の潤滑油組成物では必須成分として用いられてきた。また近年、ジチオリン酸亜鉛に代わる多機能添加剤として、ジヒドロカルビルリン酸亜鉛が開発されている。しかしながら、これらの多機能添加剤は、金属成分、硫黄成分、そしてリン成分のいずれをも含むため、潤滑油組成物の低硫酸灰分化、低硫黄化、そして低リン化のためには、その使用量を制限する必要がある。

10

【0006】

一方、ガソリンエンジンやディーゼルエンジンなどの内燃機関を搭載する自動車などの省燃費の要求も近年非常に高くなっている。省燃費の実現には、エンジン自体の構造上の改良が有効であるが、同時に、潤滑油の改良も有効であることが知られている。このため、潤滑油の低粘度化や摩擦調整剤の改良が試みられている。内燃機関用の摩擦調整剤としては、これまでに多数の摩擦調整剤が開発されてきた。なかでも、モリブデンジチオカーバメート(MoDTC)やモリブデンジチオホスフェート(MoDTP)などの硫黄含有有機モリブデン系摩擦調整剤が実用的に優れた摩擦低減作用を示すことから多用されてきた。しかしながら、硫黄含有有機モリブデン系摩擦調整剤もまた、金属成分と硫黄成分を含む点において難があり、さらにその摩擦低減作用が比較的短期間のうちに消失するという問題もあった。

20

【0007】

特許文献1は省燃費型の内燃機関用潤滑油組成物の発明を開示しており、その潤滑油組成物は、粘度指数110以上、全芳香族含有量が2~15質量%、硫黄分が0.05質量%以上の潤滑油基油に、1.2~5.0質量%の脂肪酸エステル系無灰摩擦調整剤及び/又は脂肪族アミン系無灰摩擦調整剤とリン含有量換算で0.02~0.15質量%のジアルキルジチオリン酸亜鉛混合物を組合わせてなるものである。この発明の潤滑油組成物は、優れた低摩擦性能と、摩耗防止性能、そして貯蔵安定性を示し、かつ低摩擦性能が長期間維持すると記載されている。

30

【特許文献1】特開2004-155881号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明者は、ディーゼルエンジン、特に、低硫黄燃料で運転されるディーゼルエンジン搭載車のディーゼルエンジンの潤滑に際して優れた摩擦調整性能(摩擦低減性能)を示す添加剤の探索を目的にして研究を行なった。すなわち、同じ内燃機関潤滑油であっても、ガソリンエンジン油とディーゼルエンジン油とは、その必要とされる潤滑性能においていくつかの相違がある。なかでも、ディーゼルエンジンの場合は、その燃焼形態から、生成する煤(スラッジ)が潤滑油組成物に混入しやすいという問題がある。この煤は、潤滑油組成物中において凝集し、硬度の高い固形物となって、エンジン室内の潤滑を妨げる傾向がある。このような煤凝集体の生成による潤滑性能の低下は、燃費の低下を引き起こす。特に、EGRシステムを組み込んだディーゼルエンジンの場合、そして長期間の間交換していないエンジン油を用いているディーゼルエンジンでは、エンジン油中へ多量の煤が混入しやすい。従って、ディーゼルエンジン潤滑用の潤滑油組成物としては、この煤の混入にもかかわらず十分な摩擦調整作用(摩擦低減作用)を示す潤滑油組成物である必要がある。但し、低硫黄燃料で運転されるディーゼルエンジン搭載車のディーゼルエンジンの潤滑に用いる潤滑油組成物としては、前述のように、硫酸灰分量、硫黄含有量、そしてリン含有量のいずれについても低い値であることがのぞまれるため、従来から使用されてきたジチオリン酸亜鉛を多量用いることは好ましくない。

40

50

## 【0009】

本発明者は、そこで、前記特許文献1に記載されている摩擦調整剤（摩擦低減剤）を含めて従来から知られている摩擦調整剤、特に金属元素を含まない摩擦調整剤について、ディーゼルエンジン油に添加する摩擦調整剤としての性能を検討した。その結果、特許文献1に記載の摩擦調整剤を含め公知の摩擦調整剤は、なかには煤の存在が少量である場合には、満足できる性能を示す摩擦調整剤もあったが、煤の存在が多量になると、実用上において有効な摩擦低減作用を示さないことが判明した。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0010】

本発明者は、公知の摩擦調整剤について、その使用態様を含めて更に検討を行なった。その結果、通常金属含有清浄剤、無灰性分散剤、酸化防止剤を含む潤滑油組成物中に、摩擦調整剤として脂肪酸と脂肪族アミンとの中和塩を配合し、さらにこれに金属含有清浄剤としてアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属のアルキルサリシレート及び/又はアルキルカルボキシレートを配合した場合に、煤の混入が多量になっても満足できる摩擦低減作用を示す潤滑油組成物が得られることを見出した。本発明は、この新たな知見に基づき完成された発明である。

10

## 【0011】

本発明は、潤滑粘度の基油及び下記の添加剤成分を含み、硫酸灰分量が1.1質量%以下、硫黄含有量が0.5質量%以下、そしてリン含有量が0.12質量%以下である内燃機関潤滑用の潤滑油組成物にある。

20

a) 金属量換算値で0.01~0.4質量%の、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属のアルキルサリシレート及び/又はアルキルカルボキシレートを含有する金属含有清浄剤、

b) 窒素量換算値で0.01~0.3質量%の窒素含有無灰性分散剤及び/又は窒素含有分散型粘度指数向上剤、

c) 0.1~5質量%の脂肪酸と脂肪族アミンとの中和塩、そして

d) 0.1~5質量%の酸化防止剤。

## 【発明の効果】

## 【0012】

本発明の潤滑油組成物は、低硫酸灰分含量、低リン含量、かつ低硫黄含量であるにもかかわらず、煤が多量混入した場合であっても、優れた摩擦調整機能（摩擦低減作用）を示す。また、アミン化合物や脂肪酸の潤滑油組成物への添加による問題点として従来から指摘されている金属材料製のエンジン部材の腐食の発生も引き起こすことがない。従って、本発明の潤滑油組成物は、低硫黄燃料を用いて運転されるディーゼルエンジン搭載車のディーゼルエンジンの潤滑に適し、かつ省燃費のディーゼルエンジンの作動を実現する潤滑油組成物として実用性が高い。なお、本発明の潤滑油組成物は省燃費のガソリンエンジンの作動を実現する潤滑油組成物としても有用である。

30

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0013】

本発明の潤滑油組成物の好ましい態様を次に記載する。

## 【0014】

(1) 脂肪酸と脂肪族アミンとの中和塩が、炭素原子数8~30の脂肪酸と炭素原子数8~30の脂肪族アミンとの中和塩である。

(2) 脂肪酸が不飽和脂肪酸で脂肪族アミンが飽和脂肪族アミンである。

(3) 脂肪酸が直鎖状の不飽和脂肪酸（特にオレイン酸）である。

(4) 脂肪族アミンが直鎖状の飽和脂肪族アミン（特にステアリルアミン）である。

(5) 脂肪酸と脂肪族アミンとの中和塩の含有量が0.1~2質量%の範囲にある。

(6) アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属のアルキルサリシレート及び/又はアルキルカルボキシレートの含有量が金属量換算値で0.1~0.4質量%の範囲にある。

## 【0015】

(7) 潤滑粘度の基油が、飽和成分85質量%以上、粘度指数110以上、そして硫黄含

40

50

有量が0.01質量%以下である。

(8) 窒素含有無灰性分散剤の質量平均分子量が4500~20000(GPC分析でのポリスチレン換算質量平均分子量)の範囲にある。

(9) さらにジヒドロカルビルジチオリン酸亜鉛もしくはジヒドロカルビルリン酸亜鉛をリン量換算値で0.01~0.12質量%含有する。

(10) TBNが2~15mg・KOH/gの範囲にあるディーゼルエンジン潤滑用潤滑油組成物である。

(11) 硫黄含有量が0.01~0.3質量%(特に、0.01~0.2質量%)の範囲にある。

【0016】

(12) 窒素含有無灰性分散剤が、ビスこはく酸イミドもしくはポリこはく酸イミドである。

(13) 酸化防止剤が、フェノール酸化防止剤およびアミン酸化防止剤からなる群より選ばれる少なくとも一種の酸化防止剤を含む。

(14) 酸化防止剤が、塩基性窒素化合物(特にコハク酸イミド)のオキシモリブデン錯体を含む。

(15) 金属含有清浄剤がさらにアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属のスルホネート及び/またはフェネートを含む。

(16) SAE粘度グレードが、0W20、0W30、0W40、5W20、5W30、5W40、10W20、あるいは10W30である。

(17) 潤滑油として本発明の潤滑油組成物を用いてディーゼルエンジンを作動させる。

【0017】

次に、本発明の潤滑油組成物を構成する基油および添加剤成分について説明する。

【0018】

[基油]

本発明の潤滑油組成物における基油としては、飽和成分が85質量%以上(好ましくは、90質量%以上)、粘度指数が110以上(好ましくは、120以上、さらに好ましくは130以上)、そして硫黄含有量が0.01質量%以下(特に、0.001質量%以下)の鉱油及び/又は合成油を用いることが好ましい。

【0019】

鉱油系基油は、鉱油系潤滑油留分を溶剤精製あるいは水素化処理などの処理方法を適宜組み合わせ処理したものであることが望ましく、特に高度水素化精製油(水素化分解油とも云い、代表的には、粘度指数が120以上、蒸発損失(ASTM D5800)が15質量%以下、硫黄含有量が0.001質量%以下、芳香族含有量が10質量%以下である油)が好ましく用いられる。あるいは、このような水素化分解油を10質量%以上含有する混合油を用いることもできる。この水素化分解油には、鉱油系スラックワックス(粗ろう)あるいは天然ガスから合成された合成ワックスを原料として異性化および水素化分解のプロセスで作られる高粘度指数(例えば、粘度指数が140以上、特に140~150)の油およびガストリーキッド(GTL)基油も包含される。水素化分解油は、低硫黄分、低蒸発性、残留炭素分が少ないなどの点から、本発明の目的において好ましいものである。

【0020】

合成油(合成潤滑油基油)としては、例えば炭素原子数3~12の $\alpha$ -オレフィンの重合体であるポリ $\alpha$ -オレフィン、ジオクチルセバケートに代表されるセバシン酸、アゼライン酸、アジピン酸などの二塩基酸と炭素原子数4~18のアルコールとのエステルであるジアルキルジエステル、1-トリメチロールプロパンやペンタエリスリトールと炭素原子数3~18の一塩基酸とのエステルであるポリオールエステル、炭素原子数9~40のアルキル基を有するアルキルベンゼンなどを挙げることができる。合成油は一般的に、実質的に硫黄分を含まず、酸化安定性、耐熱性に優れ、燃焼した場合に残留炭素や煤の生成が少ないので、本潤滑油組成物には好ましい。特に、ポリ $\alpha$ -オレフィンは、本発明

10

20

30

40

50

の目的を考慮すると、好ましい。

【0021】

鉱油系基油および合成系基油は、それぞれ単独で使用することができるが、所望により、二種以上の鉱油系基油、あるいは二種以上の合成系基油を組み合わせることもできる。また、所望により、鉱油系基油と合成系基油とを任意の割合で組み合わせることもできる。

【0022】

[金属含有清浄剤]

本発明の潤滑剤組成物は、金属含有清浄剤として、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属のアルキルサリシレート及び/又はアルキルカルボキシレートを含有する金属含有清浄剤を用いる。アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属のアルキルサリシレート及び/又はアルキルカルボキシレートのみであってもよいが、通常は、これらにアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属のスルホネート及び/またはフェネートを組合わせて用いる。

10

【0023】

本発明の潤滑油組成物において、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属のアルキルサリシレート及び/又はアルキルカルボキシレートは、煤の分散作用の向上そして補助的な摩擦低減の両方の作用をもたらしていると推定される。

【0024】

アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属のアルキルサリシレート及び/又はアルキルカルボキシレートの中でも、アルカリ土類金属のアルキルサリシレート及び/又はアルキルカルボキシレートが好ましい。アルカリ土類金属としては、カルシウム、バリウム、マグネシウムなどを用いることができるが、カルシウムが好ましい。

20

【0025】

アルカリ土類金属含有サリシレートは、通常、平均炭素原子数が約8~30の $\alpha$ -オレフィンとフェノールとの反応で得られたアルキルフェノールから、コルベ・シュミット反応を利用して製造されるアルキルサリチル酸のアルカリ土類金属塩である。アルカリ土類金属塩は、通常、Na塩もしくはK塩を、複分解法あるいは硫酸分解法により、Ca塩、Mg塩に転換することによって製造される。塩化カルシウム( $CaCl_2$ )等を用いる複分解法は、残留塩素が多くなるので、その点で好ましいとはいえない。また、アルキルフェノールを直接中和してCa塩にし、炭酸化工程で直接カルシウムサリシレートを得る方法もあるが、サリシレートへの変換率がコルベ・シュミット法に比べ劣る。このため、コルベ・シュミット法-硫酸分解法を経て製造される、全塩基価が30~300mg KOH/gの非硫化のアルキルサリシレート(アルカリ土類金属塩)が好ましい。

30

【0026】

一方、アルカリ土類金属含有カルボキシレートは、例えば、1~4個の炭素原子を含むカルボン酸の存在下、かつアルカリ塩基の非存在下にて、アルキルフェノールをアルカリ土類塩基を用いて中和し、生成したアルキルフェネートをカルボキシル化することにより製造することができる。過塩基性の芳香環ヒドロカルビルサリシレートを過塩基化の前、その間、またはその後長鎖カルボン酸で処理して得られる単芳香環ヒドロカルビルサリシレート・カルボキシレートであってもよい。これらのいずれの製造方法も、コルベ・シュミット反応(一旦アルカリ金属塩とする工程を含む反応)を用いないところに特徴がある。なお、これらのアルカリ土類金属含有カルボキシレートの製造方法は、例えば、特開2000-63867号公報および特開2000-87066号公報に記載されている。

40

【0027】

[窒素含有無灰性分散剤]

本発明の潤滑油組成物で用いる窒素含有無灰性分散剤は質量平均分子量が4500~20000の範囲にあることが好ましい。なお、本明細書で云う「質量平均分子量」とは、GPC分析を利用し、ポリスチレンを標準物質として測定した分子量である。

【0028】

50

本発明の潤滑油組成物で用いる窒素含有無灰性分散剤の代表例としては、ポリオレフィンから誘導されるアルケニルもしくはアルキルこはく酸イミドあるいはその誘導体を挙げることができる。その添加量は、潤滑油組成物の全質量に基づき窒素含有量換算値で0.01～0.3質量%の範囲とする。代表的なこはく酸イミドは、高分子量のアルケニルもしくはアルキル基で置換されたこはく酸無水物と、1分子当り平均4～10個（好ましくは5～7個）の窒素原子を含むポリアルキレンポリアミンとの反応により得ることができる。高分子量のアルケニルもしくはアルキル基は、数平均分子量が約900～5000のポリオレフィンであることが好ましく、特にポリブテンであることが好ましい。

#### 【0029】

ポリブテンと無水マレインとの反応によりポリブテニルこはく酸無水物を得る工程では、多くの場合、塩素を用いる塩素化法が用いられている。しかし、この方法では、反応率は良いものの、こはく酸イミド最終生成物中に多量の塩素（例えば約2000ppm）が残留する結果となる。一方、塩素を用いない熱反応法を利用すれば、最終生成物中に残る塩素を極めて低いレベル（例えば40ppm以下）に抑えることができる。また、従来のポリブテン（ $\alpha$ -オレフィン構造が主体である）に比べて、高反応性ポリブテン（少なくとも約50%がメチルピニリデン構造を有するもの）を用いると、熱反応法でも反応率が向上して有利である。反応率が高ければ、分散剤中の未反応のポリブテンが減るため、有効分（こはく酸イミド）濃度の高い分散剤を得ることができる。よって、好ましくは、高反応性ポリブテンを用いて熱反応法によりポリブテニルこはく酸無水物を得た後、このポリブテニルこはく酸無水物を、平均窒素原子数4～10個（1分子当たり）のポリアルキレンポリアミンと反応させてこはく酸イミドを製造する。こはく酸イミドは、更にホウ酸、アルコール、アルデヒド、ケトン、アルキルフェノール、環状カーボネート、有機酸等と反応させて、いわゆる変性こはく酸イミドにして用いることができる。特に、ホウ酸あるいはホウ素化合物との反応で得られるホウ素含有アルケニル（もしくはアルキル）こはく酸イミドは、熱・酸化安定性の面で有利である。こはく酸イミドとしては、1分子中のイミド構造の数に応じて、モノタイプ、ビスタイプ、およびポリタイプがあるが、本発明の目的で使用するコハク酸イミドとしては、ビスタイプ及びポリタイプのものが好ましい。

#### 【0030】

窒素含有無灰性分散剤の別の例としては、エチレン- $\alpha$ -オレフィンコポリマ-（例えば、分子量1000～15000）から誘導されるポリマー性こはく酸イミド分散剤、およびアルケニルベンジルアミン系の無灰性分散剤を挙げることができる。

#### 【0031】

本発明の潤滑油組成物では窒素含有無灰性分散剤の代わりに窒素含有分散型粘度指数向上剤を用いることもできる。窒素含有分散型粘度指数向上剤としては、質量平均分子量が90000以上（GPC分析でポリスチレン換算分子量）の窒素含有オレフィン共重合体あるいは窒素含有ポリメタクリレートが使用される。熱安定性を考慮すると、前者が有利である。

#### 【0032】

本発明の潤滑油組成物は、窒素含有無灰性分散剤及び/又は窒素含有分散型粘度指数向上剤を必須成分として含有するが、これら以外の無灰性分散剤であるアルケニルこはく酸エステル系の無灰性分散剤などの他の無灰性分散剤を組み合わせて用いることもできる。

#### 【0033】

[脂肪酸と脂肪族アミンとの中和塩]

本発明の潤滑油組成物は、摩擦調整剤（摩擦低減剤）として機能する脂肪酸と脂肪族アミンとの中和塩を含有する。脂肪酸は、炭素原子数が8～30の直鎖状の脂肪酸であることが望ましい。脂肪族アミンも、炭素原子数が8～30の直鎖状の脂肪族アミンであることが望ましい。また、脂肪酸と脂肪族アミンのいずれか一方の脂肪族基は、不飽和基（例、オレイル基）であることが望ましい。脂肪酸と脂肪族アミンの両方の脂肪族基が、不飽和基（例、オレイル基）であることも好ましい。本発明で用いる脂肪酸と脂肪族アミンと

10

20

30

40

50

の中和塩の酸価（単位：mg・KOH/g）とアミン価（単位：mg・KOH/g）との差は20以内であることが好ましく、特に15以内で有ることが好ましい。

【0034】

好ましい脂肪酸と脂肪族アミンとの中和塩の例としては、ステアリルアミンのオレイン酸塩、ラウリルアミンのオレイン酸塩、オレイルアミンのオレイン酸塩、N-オレイルプロピレンジアミンのジオレイン酸塩が挙げられる。脂肪酸と脂肪族アミンはいずれも、アルキレンオキシド付加物あるいは硫化物などのような誘導体としても用いることができる。すなわち、本発明における脂肪酸と脂肪族アミンとの中和塩は、このような誘導体をも包含する。

【0035】

[酸化防止剤]

酸化防止剤としては、従来より知られているフェノール酸化防止剤およびアミン酸化防止剤からなる群より選ばれる少なくとも一種の酸化防止剤を用いることが好ましい。

【0036】

フェノール酸化防止剤としては一般的にヒンダードフェノール化合物が用いられ、アミン酸化防止剤としては一般的にジアリールアミン化合物が用いられる。ヒンダードフェノール系酸化防止剤およびジアリールアミン系酸化防止剤は高温清浄性の向上にも効果的である。特にジアリールアミン系酸化防止剤は、窒素に由来する塩基価を有しているので、高温清浄性の向上のために有利である。一方、ヒンダードフェノール系酸化防止剤は、NO<sub>x</sub>による酸化劣化の防止に有効である。

【0037】

ヒンダードフェノール酸化防止剤の例としては、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-t-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(6-t-ブチル-o-クレゾール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2,6-ジ-t-ブチルフェノール)、4,4'-ビス(2,6-ジ-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(2-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-チオ-ジエチレンビス〔3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、そして3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸オクチル、3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸オクタデシル、3-(5-t-ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロピオン酸オクチルを挙げることができる。

【0038】

ジアリールアミン酸化防止剤の例としては、炭素原子数が4~9の混合アルキルジフェニルアミン、p,p'-ジオクチルジフェニルアミン、フェニル- -ナフチルアミン、フェニル- -ナフチルアミン、アルキル化- -ナフチルアミン、そしてアルキル化-フェニル- -ナフチルアミンを挙げることができる。

【0039】

ヒンダードフェノール酸化防止剤とジアリールアミン系酸化防止剤とは、それぞれ単独で使用することができるが、所望により組合せて使用することもできる。また、これら以外の油溶性酸化防止剤を併用してもよい。

【0040】

本発明の潤滑油組成物は、塩基性窒素化合物のオキシモリブデン錯体を含有することができる。塩基性窒素化合物のオキシモリブデン錯体の好ましい例としては、こはく酸イミドのオキシモリブデン錯体およびカルボン酸アミドのオキシモリブデン錯体を挙げることができる。

塩基性窒素化合物のオキシモリブデン錯体は、例えば、下記の方法を利用して製造することができる。

酸性モリブデン化合物もしくはその塩と、こはく酸イミド、カルボン酸アミド、炭化水素モノアミン、炭化水素ポリアミン、マンニツヒ塩基、ホスホン酸アミド、チオホスホン

10

20

30

40

50

酸アミド、リン酸アミド、分散剤型粘度指数向上剤などの塩基性窒素化合物（混合物であってもよい）を反応温度を120以下に維持して反応させてモリブデン錯体とする方法。

【0041】

本発明の潤滑油組成物は、酸化防止機能と摩耗防止機能などの多機能を有する潤滑油添加剤として知られているジヒドロカルビルジチオリン酸亜鉛もしくはジヒドロカルビルリン酸亜鉛を含有することができる。これらの添加剤を用いる場合は、潤滑油組成物中にリン量換算値で0.12質量%以下（好ましくは、0.01~0.12質量%、さらに好ましくは0.01~0.08質量%）となるように添加する。

【0042】

ジヒドロカルビルジチオリン酸亜鉛としては通常、第一級あるいは第二級アルキル基タイプのジアルキルジチオリン酸亜鉛が用いられる。炭素原子数3~18の第二級アルコールから誘導される第二級アルキル基を有するジアルキルジチオリン酸亜鉛が、摩耗防止性能の面から有利である。これに対して、炭素原子数3~18の第一級アルコールから誘導される第一級アルキル基を有するジアルキルジチオリン酸亜鉛は、耐熱性や摩擦低減作用において優れる傾向がある。また、第二級アルキル基タイプのジアルキルジチオリン酸亜鉛と第一級アルキル基タイプのジアルキルジチオリン酸亜鉛を組合わせて使用してもよい。さらに、第一級アルコールと第二級アルコールとの混合アルコールから誘導される第一級と第二級アルキル基の混合タイプのジアルキルジチオリン酸亜鉛も良好に用いることができる。

【0043】

また、ジアルキルアリアルジチオリン酸亜鉛（例、ドデシルフェノールから誘導されるジアルキルアリアルジチオリン酸亜鉛）も用いることができる。

また、ジヒドロカルビルジチオリン酸亜鉛の代わりに、ジヒドロカルビルリン酸亜鉛を用いることができる。後者は、硫黄原子を含んでいないため、潤滑油組成物の低硫黄化のためには有利である。

【0044】

本発明の潤滑油組成物において、塩基性窒素化合物のオキシモリブデン錯体に加えて、塩基性窒素化合物のオキシモリブデン錯体以外のモリブデン含有化合物を併用することもできる。併用できるモリブデン含有化合物の例としては、硫化オキシモリブデンジチオカルバメート及び硫化オキシモリブデンジチオホスフェートを挙げることができる。

【0045】

[その他の添加剤]

本発明の潤滑油組成物において、アルカリ金属ホウ酸塩水和物の添加も高温清浄性あるいは塩基価の付与の点で効果的である。アルカリ金属ホウ酸塩水和物は5質量%以下、特に0.01~5質量%含有することができる。アルカリ金属ホウ酸塩水和物は灰分あるいは硫黄分等を含むものが多いが、本発明の潤滑油組成物全体の性状を考慮しながら、添加量を調整することにより効果的に使用することができる。

【0046】

本発明の潤滑油組成物は更に、粘度指数向上剤を20質量%以下（好ましくは1~20質量%の範囲）の量で含むことが望ましい。粘度指数向上剤の例としては、ポリアルキルメタクリレート、エチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、そしてポリイソブレンなどの高分子化合物を挙げることができる。これらの高分子化合物に分散性能を付与した分散型の粘度指数向上剤もしくは多機能型粘度指数向上剤を用いることが好ましい。これらの粘度指数向上剤は単独で用いることができるが、任意の粘度指数向上剤を二種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0047】

本発明の潤滑油組成物は更に、各種の補助的な添加剤を少量含んでいてもよい。そのような補助的な添加剤の例としては、酸化防止剤あるいは摩耗防止剤として、亜鉛ジチオカーバメート、メチレンビス（ジブチルジチオカーバメート）、油溶性銅化合物、硫黄系化

10

20

30

40

50

合物（例、硫化オレフィン、硫化エステル、ポリスルフィド）、有機アミド化合物（例、オレイルアミド）、リン含有エステル（例、リン酸エステル、チオリン酸エステル、ジチオリン酸エステルおよび亜リン酸エステル）などを挙げるができる。また金属不活性剤として機能するベンゾトリアゾール系化合物やチアジアゾール系化合物などの化合物を添加することもできる。また、防錆剤あるいは抗乳化剤として機能するポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの共重合体などのポリオキシアルキレン非イオン性の界面活性剤を添加することもできる。また、摩擦調整剤として機能する各種のアミド、あるいは多価アルコールの脂肪酸エステル、あるいはそれらの誘導体を添加することもできる。さらにまた、消泡剤や流動点降下剤として機能する各種化合物を添加することもできる。なお、これらの補助的な添加剤は、潤滑油組成物に対して、それぞれ3質量%以下（特に、0.001～3質量%の範囲）の量にて使用することが望ましい。

10

## 【0048】

本発明の潤滑油組成物は、必要に応じて、粘度指数向上剤を添加して、SAE粘度グレードで0W20、0W30、0W40、5W20、5W30、5W40、10W20あるいは10W30などの比較的低粘度のマルチグレードエンジン油として用いることが省燃費を実現するためには好ましい。

## 【実施例】

## 【0049】

## [実施例1]

20

## (1) 潤滑油組成物の製造

下記の添加剤（下記の添加量にて）そして基油を用いて本発明の潤滑油組成物（SAE粘度グレード：5W20）を製造した。

## 【0050】

## (2) 添加剤

## [窒素含有無灰性分散剤]

1) ビスタイプこはく酸イミド分散剤 - 1（質量平均分子量：12800（GPC分析でのポリスチレン換算値、以下同じ）、窒素含量：1.0質量%、塩素含量：30質量ppm、数平均分子量が約2300の高反応性ポリイソブテン（少なくとも約50%がメチルビニリデン構造を有する）と無水マレイン酸とを熱反応法で反応させて得られたポリイソブテニルこはく酸無水物を、平均窒素原子数6.5個（1分子当たり）のポリアルキレンポリアミンと反応させてビスタイプのこはく酸イミドとし、次いでこのビスタイプのこはく酸イミドを炭酸エチレンで反応処理したもの）：0.05質量%（Nとして）

30

## 【0051】

2) ビスタイプこはく酸イミド分散剤 - 2（質量平均分子量：5100、窒素含量：1.95質量%、ホウ素含量：0.66質量%、塩素含量：5質量ppm未満、数平均分子量が約1300の高反応性ポリイソブテン（少なくとも約50%がメチルビニリデン構造を有する）と無水マレイン酸とを熱反応法で反応させて得られたポリイソブテニルこはく酸無水物を、平均窒素原子数6.5個（1分子当たり）のポリアルキレンポリアミンと反応させてビスタイプのこはく酸イミドとし、次いでこのビスタイプのこはく酸イミドをホウ酸で反応処理したもの）：0.01質量%（Nとして）

40

## 【0052】

## [アルカリ土類金属含有清浄剤]

1) カルシウムサリシレート（Ca：6.3質量%、S：0.1質量%、TBN：177mg・KOH/g）：0.23質量%（Caとして）

2) カルシウムサリシレート（Ca：11.4質量%、S：0.2質量%、TBN：320mg・KOH/g）：0.008質量%（Caとして）

3) カルシウムスルホネート（Ca：2.4質量%、S：2.9質量%、TBN：177mg・KOH/g）：0.02質量%（Caとして）

## 【0053】

50

## [酸化防止剤]

1) アミン系酸化防止剤(ジアルキルジフェニルアミン(アルキル基: C<sub>4</sub>とC<sub>8</sub>の混合)、N: 4.6質量%、TBN: 180mg KOH/g): 1.1質量%

2) フェノール系酸化防止剤(3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸オクチル): 0.2質量%

【0054】

## [塩基性窒素化合物のオキシモリブデン錯体化合物]

こはく酸イミドのオキシモリブデン錯体(硫黄含有、Mo: 5.5質量%、S: 0.2質量%、N: 1.6質量%、TBN: 10mg・KOH/g、シェブロンジャパン(株)製のOLOA17502): 0.4質量%

10

【0055】

## [ジチオリン酸亜鉛]

ジアルキルジチオリン酸亜鉛(P: 7.2質量%、Zn: 7.8質量%、S: 14質量%、炭素原子数3~8の第二級アルコールから誘導された生成物): 0.077質量%(Pとして)

【0056】

## [摩擦調整剤]

ステアリルアミンのオレイン酸塩(酸価: 98mg・KOH/g、アミン価: 108mg・KOH/g): 0.6質量%

【0057】

20

## [粘度指数向上剤]

非分散型のエチレンプロピレン共重合体系粘度指数向上剤: 1.5質量%

【0058】

## [流動点降下剤]

ポリメタクリレート系流動点降下剤: 0.3質量%

【0059】

## (3) 基油(残量)

水素化分解鉱油1(100の動粘度: 6.3mm<sup>2</sup>/s、粘度指数: 132、蒸発損失(ASTM D5800): 5.6質量%、硫黄含有量: 0.001質量%未満、飽和成分含有量: 92質量%、芳香族成分含有量: 8質量%)と水素化分解鉱油2(100の動粘度: 4.1mm<sup>2</sup>/s、粘度指数: 127、蒸発損失: 14質量%、硫黄含有量: 0.001質量%未満、飽和成分含有量: 92質量%、芳香族成分含有量: 8質量%)との50:50(質量比)の混合物

30

【0060】

## [比較例1]

## (1) 潤滑油組成物の製造

摩擦調整剤を用いなかった以外は、実施例1の基油と添加剤を用い、同じ操作を行なうことにより、比較用の潤滑油組成物を製造した。

【0061】

## [比較例2]

40

## (1) 潤滑油組成物の製造

摩擦調整剤を同量(0.6質量)の脂肪酸(オレイン酸)に変えた以外は、実施例1の基油と添加剤を用い、同じ操作を行なうことにより、比較用の潤滑油組成物を製造した。

【0062】

## [比較例3]

## (1) 潤滑油組成物の製造

摩擦調整剤を同量(0.6質量)の脂肪族アミン(ステアリルアミン)に変えた以外は、実施例1の基油と添加剤を用い、同じ操作を行なうことにより、比較用の潤滑油組成物を製造した。

【0063】

50

## [ 比較例 4 ]

## ( 1 ) 潤滑油組成物の製造

摩擦調整剤を同量 ( 0 . 6 質量 ) の脂肪酸エステル ( グリセロールモノオレエート ) に変えた以外は、実施例 1 の基油と添加剤を用い、同じ操作を行なうことにより、比較用の潤滑油組成物を製造した。

【 0 0 6 4 】

## [ 比較例 5 ]

## ( 1 ) 潤滑油組成物の製造

摩擦調整剤を、1 . 1 質量の硫化オキシモリブデンチオカルバメート ( M o D T C、M o : 4 . 5 質量%、S : 4 . 7 質量% ) に変えた以外は、実施例 1 の基油と添加剤を用い、同じ操作を行なうことにより、比較用の潤滑油組成物を製造した。

【 0 0 6 5 】

## [ 潤滑油組成物の性状 ]

実施例 1 そして比較例 1 ~ 5 で得られた潤滑油組成物の性状を第 1 表に示す。

【 0 0 6 6 】

第 1 表

	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
硫酸灰分	1 . 0	1 . 0	1 . 0	1 . 0	1 . 0	1 . 0
N	0 . 1 4	0 . 1 2	0 . 1 2	0 . 1 6	0 . 1 2	0 . 1 3
C a	0 . 2 6	0 . 2 6	0 . 2 6	0 . 2 6	0 . 2 6	0 . 2 6
P	0 . 0 8	0 . 0 8	0 . 0 8	0 . 0 8	0 . 0 8	0 . 0 8
S	0 . 2 0	0 . 2 0	0 . 2 0	0 . 2 0	0 . 2 0	0 . 2 7
T B N	1 0 . 4	9 . 8	9 . 8	1 0 . 9	9 . 8	9 . 9

単位：硫酸灰分、N、C a、P、S：いずれも質量%

T B N ( A S T M D - 2 8 9 6 ) : m g · K O H / g

【 0 0 6 7 】

## [ 潤滑油組成物の評価 ]

## ( 1 ) H F R R 摩擦試験 ( カーボンブラック分散摩擦試験 )

ディーゼルエンジン油における燃焼煤混入をシュミレーションするために、予め、試験油に一定量 ( 0 質量%、1 質量%、2 質量% の三レベル ) のカーボンブラック ( 炭素粉、燃料の不完全燃焼法で製造したもの、平均粒子径：2 2 n m、比表面積：1 3 4 m<sup>2</sup> / g ) を高速ブレンドし、このカーボンブラック分散試験油について、H F R R 試験機を用いて試験 ( 油温：1 0 5、荷重：4 0 0 g、摩擦距離：1 0 0 0 μ m、往復動周期：2 0 H z、試験時間：1 時間 ) を行ない、摩擦係数を求めた。結果を第 2 表に示す。

【 0 0 6 8 】

## ( 2 ) 高温腐食試験 ( A S T M D 6 5 9 4 )

ディーゼルエンジン油の非鉄金属に対する腐食性を評価した。試験は、試験油に、銅、鉛、そしてリン青銅の金属塩を浸漬し、空気を吹込みながら、油温 1 3 5 にて 1 6 8 時間加熱して、油中に溶出した銅、鉛、錫の各金属の量を測定することにより行なった。J A S O M 3 5 5 の合格基準と共に試験結果を第 2 表に示す。

【 0 0 6 9 】

第 2 表

	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
--	-------	-------	-------	-------	-------	-------

( 1 ) H F R R 摩擦試験  
カーボンブラック添加量

10

20

30

40

50

0 質量%	0.088	0.139	0.084	0.134	0.115	0.057
1 質量%	0.098	0.142	0.112	0.127	0.121	0.102
2 質量%	0.096	0.145	0.117	0.130	0.123	0.112

## (2) 高温腐食試験 (質量 ppm)

銅溶出量	1 8	- -	4	4 4	- -	- -
鉛溶出量	5 4	- -	4 0 1	4 3	- -	- -
錫溶出量	0	- -	0	0	- -	- -

J A S O M 3 5 5 の合格基準：銅溶出量 ( 2 0 以下 )、鉛溶出量 ( 1 0 0 以下 )、錫溶出量 ( 5 0 以下 )

## 【 0 0 7 0 】

第 1 表と第 2 表に示された結果から、本発明に従って、アルカリ土類金属のアルキルサリシレートを含む金属含有清浄剤と脂肪酸と脂肪族アミンとの中和塩とを組合わせて配合した潤滑油組成物は、低硫酸灰分、低硫黄含量、そして低リン含量であるにも拘らず、煤が混入した場合においても、満足できる摩擦低減作用を示すことが明らかである。

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	
C 1 0 M 133/06	(2006.01)	C 1 0 M 133/06	
C 1 0 M 133/16	(2006.01)	C 1 0 M 133/16	
C 1 0 M 137/06	(2006.01)	C 1 0 M 137/06	
C 1 0 M 137/10	(2006.01)	C 1 0 M 137/10	A
C 1 0 M 149/02	(2006.01)	C 1 0 M 149/02	
C 1 0 M 159/20	(2006.01)	C 1 0 M 159/20	
C 1 0 M 159/22	(2006.01)	C 1 0 M 159/22	
C 1 0 N 10/02	(2006.01)	C 1 0 N 10:02	
C 1 0 N 10/04	(2006.01)	C 1 0 N 10:04	
C 1 0 N 20/00	(2006.01)	C 1 0 N 20:00	Z
C 1 0 N 20/02	(2006.01)	C 1 0 N 20:02	
C 1 0 N 20/04	(2006.01)	C 1 0 N 20:04	
C 1 0 N 30/06	(2006.01)	C 1 0 N 30:06	
C 1 0 N 40/25	(2006.01)	C 1 0 N 40:25	

- (56) 参考文献 特開 2 0 0 4 - 1 3 1 7 4 2 ( J P , A )  
 特開平 0 2 - 2 6 5 9 9 8 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 4 - 0 0 2 8 1 7 ( J P , A )

- (58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
 C 1 0 M 1 0 1 / 0 0 - 1 7 7 / 0 0  
 C 1 0 N 4 0 / 2 5 - 4 0 / 2 8