

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6884332号
(P6884332)

(45) 発行日 令和3年6月9日 (2021. 6. 9)

(24) 登録日 令和3年5月14日 (2021. 5. 14)

(51) Int.Cl.

F I

C 1 O M 169/04	(2006. 01)	C 1 O M 169/04
C 1 O M 137/08	(2006. 01)	C 1 O M 137/08
C 1 O M 105/42	(2006. 01)	C 1 O M 105/42
C 1 O M 129/76	(2006. 01)	C 1 O M 129/76
C 1 O N 30/00	(2006. 01)	C 1 O N 30:00

Z

請求項の数 1 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-523690 (P2018-523690)
 (86) (22) 出願日 平成29年6月7日 (2017. 6. 7)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2017/021120
 (87) 国際公開番号 W02017/217299
 (87) 国際公開日 平成29年12月21日 (2017. 12. 21)
 審査請求日 令和2年3月9日 (2020. 3. 9)
 (31) 優先権主張番号 特願2016-117728 (P2016-117728)
 (32) 優先日 平成28年6月14日 (2016. 6. 14)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000004341
 日油株式会社
 東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号
 (74) 代理人 100097490
 弁理士 細田 益稔
 (74) 代理人 100097504
 弁理士 青木 純雄
 (72) 発明者 川本 英貴
 兵庫県尼崎市大浜町1丁目56番地 日油
 株式会社内
 (72) 発明者 文字山 峻輔
 兵庫県尼崎市大浜町1丁目56番地 日油
 株式会社内

審査官 松原 宜史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 潤滑油組成物

(57) 【特許請求の範囲】

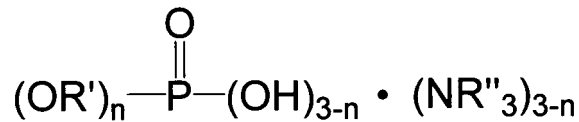
【請求項 1】

下記 (A) エステル化合物 100 質量部に対して、(B) 酸性リン酸エステルアミン塩を 0.05~1.5 質量部および (C) モノエステル化物を 0.01~0.50 質量部含有することを特徴とする、潤滑油組成物。

(A) : トリメチロールプロパンと、炭素数 8~10 の直鎖飽和脂肪酸およびアジピン酸とのエステル化合物であって、トリメチロールプロパン由来の構成成分のモル百分率を $TMP_{m.o.1\%}$ 、炭素数 8~10 の直鎖飽和脂肪酸由来の構成成分のモル百分率を $FA_{m.o.1\%}$ 、アジピン酸のモル百分率を $AD_{m.o.1\%}$ としたとき、 $TMP_{m.o.1\%} : FA_{m.o.1\%} : AD_{m.o.1\%} = 20 \sim 40\% : 40 \sim 70\% : 5 \sim 25\%$ であるエステル化合物

(B) : 下記式 (1) で表される酸性リン酸エステルアミン塩

【化 1】



10

(n は 1 又は 2 の整数であり、
 R' は炭素数 4 ～ 6 のアルキル基であり、
 R'' は水素または炭素数 1 ～ 4 のアルキル基である。)

(C) : 炭素数 8 ～ 18 のアルキル基または炭素数 8 ～ 18 のアルケニル基を有するコハク酸と、炭素数 3 ～ 8 のアルカンジオールとのモノエステル化物

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、高い生分解性、優れた錆止め性能に加え、高い酸化安定性、潤滑性（耐摩耗性）に優れる潤滑油組成物に関する。本発明における潤滑油組成物は、軸受油、作動油、ギヤ油などに好適に使用できる。

【背景技術】

【0002】

近年、環境保護に向けた新たな取り組みが世界的に重要な使命となっている。潤滑油においても例外ではなく、環境負荷を低減できる潤滑油が、以前より増して求められている。環境負荷を低減できる潤滑油として、万一漏洩した場合でも、自然界で分解されやすく生態系への影響が少ない生分解性潤滑油が注目されている。

【0003】

30

生分解性潤滑油の多くは、河川・海洋への漏洩時の対策として使用されており、使用が義務化されている地域や用途もある。例えば、ヨーロッパ諸国などでは、湖沼地域で使用する船外機用 2 サイクルエンジンオイル、飲料水採取河川付近で用いる建設機械用油圧作動油、米国では接水部に使用する船舶用潤滑油などにおいて、生分解性潤滑油の使用が義務化されている。

【0004】

生分解性潤滑油については、これまで種々検討されてきている。例えば特許文献 1 には、ポリブテン、ポリオールエステル、パラフィン系炭化水素溶剤、無灰清浄剤とからなる生分解性に優れる 2 サイクルエンジン油が記載されている。特許文献 2 には、多価アルコールと直鎖飽和脂肪酸と直鎖飽和ポリカルボン酸とのコンプレックスエステル、酸化防止剤、耐荷重添加剤とからなる生分解性、酸化安定性、耐摩耗性、低温流動性に優れた油圧作動油が記載されている。また、特許文献 3 には、水溶性（ポリ）アルキレングリコール、水溶性増粘剤、水溶性防錆剤とからなる、海水との相溶性、潤滑性、生分解性に優れる船尾管軸受油が開示されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2000-063875

【特許文献 2】特開 2015-147859

【特許文献 3】特開 2006-265345

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

一方、生分解性潤滑油は、上述のように、河川・海洋など水辺付近で使用する事が非常に多い潤滑油である。このため、潤滑油の中に水が混入する機会も多い潤滑油であり、金属腐食に関しては十分に配慮する必要がある。特に上述の用途における、船舶用潤滑油における船尾管軸受油などにおいては、海水が混入することもあり、海水に対しても非常に高い錆止め性能が要求されるものの、上述の先行技術では十分な検討がなされておらず、優れた錆止め性能を有する生分解性潤滑油が求められていた。

【0007】

10

本発明の課題は、生分解性に優れると共に、高い生分解性、優れた錆止め性能に加え、高い酸化安定性、潤滑性（耐摩耗性）に優れる潤滑油組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、特定のトリメチロールプロパンと、炭素数8～10の直鎖飽和脂肪酸およびアジピン酸とのエステル化合物（A）と、特定の酸性リン酸エステルアミン塩（B）と、特定のコハク酸モノエステル化物（C）からなる潤滑油組成物が、良好な生分解性に加え、優れた錆止め性能、高い酸化安定性、優れた潤滑性（耐摩耗性）を有することを見出した。

【0009】

20

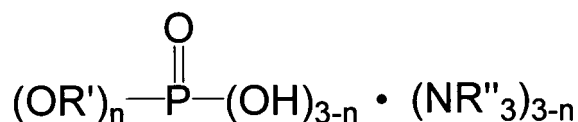
すなわち、本発明は、下記（A）エステル化合物100質量部に対して、（B）酸性リン酸エステルアミン塩を0.05～1.5質量部および（C）モノエステル化物を0.01～0.50質量部含有することを特徴とする、潤滑油組成物である。

（A）： トリメチロールプロパンと、炭素数8～10の直鎖飽和脂肪酸およびアジピン酸とのエステル化合物であって、トリメチロールプロパン由来の構成成分のモル百分率を $TMP_{m.o.1}\%$ 、炭素数8～10の直鎖飽和脂肪酸由来の構成成分のモル百分率を $FA_{m.o.1}\%$ 、アジピン酸のモル百分率を $AD_{m.o.1}\%$ としたとき、 $TMP_{m.o.1}\% : FA_{m.o.1}\% : AD_{m.o.1}\% = 20 \sim 40\% : 40 \sim 70\% : 5 \sim 25\%$ であるエステル化合物

（B）： 下記式（1）で表される酸性リン酸エステルアミン塩

30

【化1】



40

（nは1又は2の整数であり、

R' は炭素数4～6のアルキル基であり、

R'' は水素または炭素数11～14のアルキル基である。）

（C）： 炭素数8～18のアルキルまたは炭素数8～18のアルケニル基を有するコハク酸と、炭素数3～8のアルカンジオールとのモノエステル化物

【発明の効果】

【0010】

50

本発明の潤滑油組成物は、高い生分解性、優れた錆止め性能に加え、高い酸化安定性、潤滑性（耐摩耗性）に優れ、軸受油、作動油、ギヤ油などに好適に使用できる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の潤滑油基油および潤滑油組成物について説明する。なお、本明細書において記号「～」を用いて規定された数値範囲は「～」の両端（上限および下限）の数値を含むものとする。例えば「2～5」は、2以上、5以下を表す。

【0012】

本発明の潤滑油組成物は、下記（A）エステル化合物100質量部に対して、（B）酸性リン酸エステルアミン塩を0.05～1.5質量部および（C）モノエステル化物を0.01～0.50質量部含有する。

10

【0013】

本発明における（A）エステル化合物は、トリメチロールプロパンと、炭素数8～10の直鎖飽和脂肪酸およびアジピン酸とのエステル化合物である。

（A）エステル化合物の原料アルコールとしては、トリメチロールプロパンを用いる。トリメチロールプロパンは、ネオペンチル骨格を有するため、酸化安定性や耐熱性に優れる上、合成した複合エステルの低温流動性に優れる。ネオペンチル骨格を有する多価アルコールとして、ネオペンチルグリコールやペンタエリスリトール等もあるが、ネオペンチルグリコールを原料として用いた複合エステルは極性が高くなり、添加剤の添加効果が悪化する恐れがある。また、ペンタエリスリトールを原料として用いた複合エステルは、流動点が高くなる傾向があるため低温での使用には適さない。このため、本発明ではトリメチロールプロパンが好ましい。

20

【0014】

本発明におけるエステル化合物（A）の原料脂肪酸として用いる1価の直鎖飽和脂肪酸としては、炭素数が8のカプリル酸、炭素数が9のペラルゴン酸、炭素数が10のカプリン酸が使用できる。炭素数8未満の1価の直鎖飽和脂肪酸を使用した場合、得られたエステルの極性が高くなり、潤滑性（耐摩耗性）に優れない等、配合する添加剤の添加効果が得られ難い場合がある。また、炭素数が10を越える1価の直鎖飽和脂肪酸を原料に用いた場合、得られたエステルの低温流動性が悪化する恐れがある。このため、本発明では、炭素数が8のカプリル酸、炭素数が9のペラルゴン酸、炭素数が10のカプリン酸を使用する。これらは1種単独で使用しても良いし、混合したものを使用しても良い。本発明においては、カプリル酸とカプリン酸を混合して用いたものを特に好適に使用できる。

30

【0015】

（A）エステル化合物の原料として用いる二塩基酸は、アジピン酸である。アジピン酸より炭素数の少ないコハク酸等を使用すると、得られたエステルの極性が高くなり、配合する添加剤の添加効果が得られ難い場合がある。一方、アジピン酸より炭素数の多いダイマー酸や二重結合を含むマレイン酸等を使用すると、酸化安定性や耐熱性が悪化する恐れがある。

【0016】

（A）エステル化合物において、トリメチロールプロパン由来の構成成分のモル百分率を $TMP_{m.o.1\%}$ 、炭素数8～10の直鎖飽和脂肪酸由来の構成成分のモル百分率を $FA_{m.o.1\%}$ 、アジピン酸由来の構成成分のモル百分率を $AD_{m.o.1\%}$ としたとき、 $TMP_{m.o.1\%} : FA_{m.o.1\%} : AD_{m.o.1\%} = 20 \sim 40\% : 40 \sim 70\% : 5 \sim 25\%$ である。

40

【0017】

$AD_{m.o.1\%}$ が5%未満であると、十分な耐摩耗性や耐荷重能が得られないことがある。 $AD_{m.o.1\%}$ が25%を超えると、生分解性が低くなる恐れがある上、流体損失によるエネルギーロスが大きくなる恐れがある。 $AD_{m.o.1\%}$ は10～20%であることが更に好ましく、11～19%であることが一層好ましい。

【0018】

また、 $TMP_{m.o.1\%}$ は、25～35%であることが更に好ましく、 $FA_{m.o.1\%}$ は、4

50

5～65%であることが更に好ましい。

【0019】

また、エステル化合物（A）のヒドロキシル基当量を TMP_{OH} 、炭素数8～10の直鎖飽和脂肪酸由来のカルボキシル基当量を FA_{COOH} 、アジピン酸由来のカルボキシル基当量を AD_{COOH} としたとき際、本発明のエステル化合物（A）は、以下の条件を満たすことが好ましい。

$$(\text{FA}_{\text{COOH}} + \text{AD}_{\text{COOH}}) / \text{TMP}_{\text{OH}} = 0.85 \sim 1.05$$

【0020】

この条件を満たすことで、優れた生分解性に加え、摩耗防止剤と併用した際に優れた耐摩耗性を示し、高い酸化安定性を有するエステルとなる。より好ましい（ $(\text{FA}_{\text{COOH}} + \text{AD}_{\text{COOH}}) / \text{TMP}_{\text{OH}}$ は、0.87～1.04であり、さらに好ましくは0.89～1.03である。

【0021】

なお、 $\text{TMP}_{\text{mol\%}}$ 、 $\text{FA}_{\text{mol\%}}$ 、 $\text{AD}_{\text{mol\%}}$ 、 FA_{COOH} 、 AD_{COOH} 、 TMP_{OH} は、エステル化合物（A）を ^1H NMRを用いて測定することにより、各原料由来の各構成成分のモル比を求めた後に、算出した値である。

以下に ^1H NMRの測定条件を示す。

<測定条件>

- ・分析機器： ^1H NMR
- ・溶媒：重クロロホルム

【0022】

上記測定条件にて得られたエステルの ^1H NMRチャートを解析することで、モル比を求めることができる。

具体的には、以下の4つのピークを用いる。

- ・ピーク（I）：3.40～3.60 ppm＝トリメチロールプロパンの未反応のヒドロキシル基の α 位の水素
- ・ピーク（II）：4.00～4.20 ppm＝トリメチロールプロパンの反応済みのヒドロキシル基の α 位の水素 {ピーク（I）とピーク（II）で合計6個}
- ・ピーク（III）：0.85～0.90 ppm＝炭素数8～10の直鎖飽和脂肪酸由来の末端の炭素に結合した水素（3個）およびトリメチロールプロパンの4級炭素に結合したエチル基の末端炭素に結合した水素（3個）
- ・ピーク（IV）：2.25～2.35 ppm＝アジピン酸のカルボニル基の α 位の水素（4個）およびカプリル酸およびカプリン酸のカルボニル基の α 位の水素（2個）

【0023】

上記4個のピークの積分値を以下のように計算し、モル量とする。

$$\text{TMP}_{\text{mol}} = \{\text{ピーク（I）の積分値} + \text{ピーク（II）の積分値}\} / 6$$

$$\text{FA}_{\text{mol}} = \{\text{ピーク（III）の積分値} - (\text{TMP}_{\text{mol}} \times 3)\} / 3$$

$$\text{AD}_{\text{mol}} = \{\text{ピーク（IV）の積分値} - (\text{FA}_{\text{mol}} \times 2)\} / 4$$

【0024】

上記で得られた、 TMP_{mol} から $\text{TMP}_{\text{mol\%}}$ を、 FA_{mol} から $\text{FA}_{\text{mol\%}}$ を、 AD_{mol} から $\text{AD}_{\text{mol\%}}$ を以下のように算出する。

$$\text{TMP}_{\text{mol\%}} = 100 \times \text{TMP}_{\text{mol}} / (\text{TMP}_{\text{mol}} + \text{FA}_{\text{mol}} + \text{AD}_{\text{mol}})$$

$$\text{FA}_{\text{mol\%}} = 100 \times \text{FA}_{\text{mol}} / (\text{TMP}_{\text{mol}} + \text{FA}_{\text{mol}} + \text{AD}_{\text{mol}})$$

$$\text{AD}_{\text{mol\%}} = 100 \times \text{AD}_{\text{mol}} / (\text{TMP}_{\text{mol}} + \text{FA}_{\text{mol}} + \text{AD}_{\text{mol}})$$

【0025】

また、（A）エステル化合物は、40℃における動粘度が50～350 mm^2/s であ

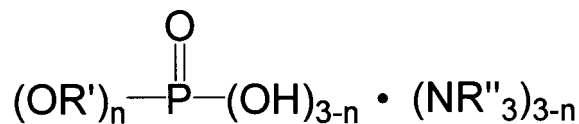
ることが好ましい。(A) エステル化合物の40℃における動粘度を50 mm²/s以上とすることによって、耐摩耗性や耐荷重能が一層向上する。また、(A) エステル化合物の40℃における動粘度を350 mm²/s以下とすることによって、生分解性の低下、流体損失によるエネルギーロスを抑制できる。(A) エステル化合物の40℃における動粘度は、55～300 mm²/sであることがより好ましく、60～250 mm²/sであることが特に好ましい。

【0026】

また、本発明の潤滑油組成物は、下記式で表される(B) 酸性リン酸エステルアミン塩を含有する。

10

【化2】



20

(nは1又は2の整数であり、

R'は炭素数4～6のアルキル基であり、

R''は水素または炭素数11～14のアルキル基である。)

【0027】

ここで、R'は、炭素数4～6のアルキル基であり、直鎖アルキル基または分岐アルキル基である。R''は、水素または炭素数11～14の直鎖または分岐アルキル基を表すが、3つのR''のうち少なくとも一つは炭素数11～14の直鎖または分岐アルキル基であることが好ましい。

【0028】

(B) 酸性リン酸エステルアミン塩については、nは1又は2の整数であるため、水酸基を1個又は2個有して良い。水酸基が1個の場合、-OR'基は2個であり、水酸基が2個の場合、-OR'基は1個となる。これらは、混合物であってもよい。

30

【0029】

R'は、炭素数4～6の直鎖または分岐アルキル基を表す。R'の炭素数が4より小さいと、十分な摩耗防止性能が得られないことがある。また、R'の炭素数が6を超える場合においても、十分な摩耗防止性能が得られないことがある。R'が分岐アルキル基である場合には、この分岐はt-分岐、sec-分岐、iso-分岐のいずれであっても良く、これらの混合物であっても良い。本発明においては、優れた摩耗防止性能が得られる点から、炭素数が6のモノヘキシル又はジヘキシルフォスフェートが最も好ましい。

【0030】

40

R''は、水素又は炭素数11～14の直鎖又は分岐アルキル基である。R''の炭素数が10未満の場合、潤滑油への溶解度が低下するため、配合した際に低温で析出等が発生する恐れがあるため好ましくない。一方、R''の炭素数が15以上であると、十分な摩耗防止性能が得られないことがある。本発明においては、R''の炭素数が12または14のものを主体として含むものが好ましい。

【0031】

本発明においては、(A) エステル化合物100質量部に対して、(B) 酸性リン酸エステルアミン塩を0.05～1.5質量部含有する。(B) 酸性リン酸エステルアミン塩の含有量が0.05質量部未満であると、十分な摩耗防止性能が得られないことがある。また、(B) 酸性リン酸エステルアミン塩の含有量が1.5質量部を超えると、生分解性

50

が悪化したり、酸化安定性が悪化する恐れがある。(B)酸性リン酸エステルアミン塩の含有量は、0.1～1.25質量部であることが好ましく、0.15～1.00質量部であることが更に好ましい。

【0032】

さらに、本発明の潤滑油組成物は、(C)炭素数8～18のアルキル基または炭素数8～18のアルケニル基を有するコハク酸と、炭素数3～8のアルカンジオールとのモノエステル化物を含有する。炭素数8～18のアルキル基または炭素数8～18のアルケニル基を有するコハク酸は、コハク酸誘導体として知られている、コハク酸に炭素数8～18のアルキルまたは炭素数8～18のアルケニル基が付加された化合物である。本発明においては、炭素数が8未満または炭素数18を超えるアルキル基またはアルケニル基を有するコハク酸を使用すると、十分な錆止め性能が得られないことがある。好ましくは、炭素数が8～16のアルキル基または炭素数8～16のアルケニル基を有するコハク酸を用い、さらに好ましくは炭素数10～14のアルキル基または炭素数10～14のアルケニル基を有するコハク酸を用い、最も好ましくは炭素数12のドデシルコハク酸又はドデセニルコハク酸を用いる。

10

【0033】

炭素数8～18のアルキル基または炭素数8～18のアルケニル基を有するコハク酸と反応させる炭素数3～8のアルカンジオールとしては、炭素数3～8のアルカンは直鎖であっても分岐であってもよい。また、水酸基の位置も特に限定は無い。本発明において好ましいアルカンジオールとしては、炭素数が3～6であり、より好ましくは炭素数が3～4のプロパンジオール、ブタンジオールなどであり、最も好ましくは1,2-プロパンジオールである。

20

【0034】

本発明における(C)モノエステル化物は、炭素数8～18のアルキル基または炭素数8～18のアルケニル基を有するコハク酸と炭素数3～8のアルカンジオールとを反応させることにより得られるモノエステル化物であってよい。あるいは、予めコハク酸と炭素数3～8のアルカンジオールを反応させて得られるモノエステルに、炭素数8～18のアルキル基または炭素数8～18のアルケニル基を付加させることによって得られるモノエステル化物であってよい。ジエステルの場合、十分な錆止め性能が得られない場合がある。モノエステル化物に加えて、更にジエステル化物を混合させることも可能である。

30

【0035】

本発明によれば、(A)エステル化合物100質量部に対して、(C)モノエステル化物を0.01～0.50質量部含有させる。(C)モノエステル化物の含有量が0.01質量部未満であると、十分な錆止め性能が得られないことがある。また、(C)モノエステル化物の含有量が0.50質量部を超えると、潤滑油組成物の酸化安定性が悪化するおそれがある。こうした観点からは、(A)エステル化合物100質量部に対して、(C)モノエステル化物の含有量を0.02～0.30質量部とすることが好ましく、0.05～0.20質量部とすることが更に好ましい。

【0036】

本発明の潤滑油組成物は、上述の(A)エステル化合物、(B)酸性リン酸エステルアミン塩(B)および(C)モノエステル化物を、それぞれ上述の含有量で含むことで、高い生分解性、優れた錆止め性能に加え、高い酸化安定性、潤滑性(耐摩耗性)を付与することができる。

40

【0037】

上述の(A)エステル化合物、(B)酸性リン酸エステルアミン塩および(C)モノエステル化物の潤滑油組成物に対して、通常使用される種々の添加剤を配合することができる。配合できる添加剤としては、酸化防止剤、金属不活性化剤、消泡剤、流動点降下剤、粘度指数向上剤、増粘剤、清浄剤、無灰分散剤などが挙げられる。

【0038】

酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止

50

剤などを使用することができ、フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤がより好ましく使用できる。

【0039】

フェノール系酸化防止剤としては、2, 6-ジ-tert-ブチルパラクレゾール、4, 4-メチレンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4, 4-チオビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4-ビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、ペンタエリスリトールテトラキス[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]が好ましく使用でき、さらに好ましくは、ペンタエリスリトールテトラキス[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]である。

10

【0040】

アミン系酸化防止剤としては、例えば、フェニル- α -ナフチルアミン、フェニル- β -ナフチルアミン、アルキルフェニル- α -ナフチルアミン、アルキルフェニル- β -ナフチルアミン、ビス(アルキルフェニル)アミン、フェノチアジン、モノオクチジフェニルアミン、4, 4'-ビス(α, α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン-4, 4'-ジクミルジフェニルアミン、2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン又はその重合物、6-メトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン又はその重合物、及び6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン又はその重合物などが好ましく使用でき、これらの中でも、4, 4'-ビス(α, α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン-4, 4'-ジクミルジフェニルアミン、2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン又はその重合物がより好ましく使用できる。

20

【0041】

さらに、フェノール系酸化防止剤とアミン系酸化防止剤とを併用することによって、本発明の潤滑油の酸化安定性が更に著しく向上する。

【0042】

本発明の潤滑油組成物は、(A)エステル化合物、(B)酸性リン酸エステルアミン塩および(C)モノエステル化合物をそれぞれ所定量配合し、必要に応じて、上記各種添加剤を配合することにより製造することができる。各添加剤の配合、混合、添加方法としては、特に制限されることが無く、種々の方法を採用することができる。配合、混合、添加の順序についても特にされることが無く、種々の方法を採用することができる。例えば、(A)エステル化合物に直接各種添加剤を添加し、加熱して混合する方法や、予め添加剤の高濃度溶液を調製し、これらと(A)エステル化合物とを混合する方法などを用いても良い。

30

【実施例】

【0043】

以下、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。

【0044】

〔エステル化合物I～Vの合成〕

温度計、窒素導入管、攪拌機及び空冷管を取り付けた5 Lの4つ口フラスコに、トリメチロールプロパン(TMP)、日油製「NAA-82」(工業用カプリル酸：カプリル酸含量99%)、「NAA-102」(工業用カプリン酸：カプリン酸含量99%)、アジピン酸を所定量仕込み、窒素気流下、240℃で反応水を留去しつつ常圧で反応させ、エステル化合物I～Vを得た。

40

【0045】

〔エステル化合物VIの合成〕

温度計、窒素導入管、攪拌機及び空冷管を取り付けた5 Lの4つ口フラスコに、トリメチロールプロパン(TMP)、日油製「NAA-34」(工業用オレイン酸)、ダイマー酸、を所定量仕込み、窒素気流下、240℃で反応水を留去しつつ常圧で反応させ、エステル化合物VIを得た。

【0046】

50

上記で得られたエステル化合物 I ～ V I について、 ^1H NMR を用いて、各由来原料のモル百分率を測定し、表 1 に記載した。また、 40°C 動粘度、 100°C 動粘度、引火点、酸価の測定結果および粘度指数について、表 1 に記載した。

【0047】

【表 1】

		エステル化合物					
		I	II	III	IV	V	VI
原料由来の 構成成分の モル百分率 (モル%)	トリメチロールプロパン	29.7	29.7	28.3	31.7	28.4	29.9
	カプリル酸/カプリン酸混合脂肪酸	54.1	54.1	52.9	41.1	62.1	-
	アジピン酸	14.1	14.1	16.4	24.0	8.1	-
	オレイン酸	-	-	-	-	-	2.0
	ダイマー酸	-	-	-	-	-	0.4
(FA _{COOH} +AD _{COOH})/TMP _{OH}		0.9	0.9	1.0	0.9	0.9	-
物性値	40°C 動粘度 (mm ² /s)	102.3	110.9	156.3	410.0	44.6	140.6
	100°C 動粘度 (mm ² /s)	14.0	15.5	21.0	38.1	7.7	22.0
	粘度指数	139	148	158	139	140	184
	引火点 ($^\circ\text{C}$, COC 法)	280	282	286	290	258	290
	酸価 (mg KOH/g)	0.5	0.6	1.8	0.8	0.2	2.2

10

20

30

40

50

【0048】

(実施例1～6および比較例1～10)

〔潤滑油組成物の調製〕

上記で得られたエステル化合物I～VIについて、以下の手順で添加剤を配合し、実施例1～6および比較例1～10の潤滑油組成物を調製した。

【0049】

温度計、窒素導入管、攪拌機及びジムロート冷却器を取り付けた5Lの4つ口フラスコ中で、上記で合成したエステル化合物I～VIに、下記の添加剤を表2、3記載の配合量で加え、80℃で1時間、攪拌混合を実施し、潤滑油組成物を得た。

【0050】

また、添加剤としては以下のものを使用した。

<摩耗防止剤>

- ・(B)モノ・ジヘキシルフォスフェート・C11～14分岐アルキルアミン塩
(Reinchemie社RC3760)
- ・(B)分岐ブチルフォスフェート・C11～14分岐アルキルアミン塩
(Reinchemie社RC3740)
- ・トリデシルアシッドフォスフェート・トリオクチルアミン塩

<錆止め剤>

- ・(C)ドデセニルコハク酸と1,2-プロパンジオールとのモノエステル
(BASF社IRGACOR L12)
- ・ドデセニルコハク酸アルキルイミド
(ドデセニルコハク酸とドデシルアミンとのイミド化物)
- ・N-オレオイルザルコシン
- ・N-ヒドロキシエチルオレイルイミダゾリン

<酸化防止剤>

- ・ジブチルヒドロキシトルエン(BHT)

<金属不活性化剤>

- ・ベンゾトリアゾール誘導体
(BASF社IRGAMET 39)

【0051】

〔潤滑油組成物の評価〕

調製した潤滑油組成物について以下の評価を行い、その結果を表2、3に記載した。

【0052】

(生分解性試験)

OECD301Cに従い、生分解性試験を実施した。なお、公益財団法人日本環境協会エコマーク事務局では、本試験での生分解性が60%以上で生分解性潤滑油としての基準を満たしている。本試験では生分解性が60%未満を×とし、60%以上～70%未満を○とし、70%以上を◎とした。

【0053】

(酸化安定性：RPVOT試験)

日本工業規格JIS K2514-3(2013)に従い潤滑油酸化安定度試験(RPVOT)を実施した。表に記載した数字は最大圧力から175kPa降下するのに要した時間(分)を表し、数値が大きいほど、酸化安定性が高いことを示す。

【0054】

(耐摩耗試験(シェル4球摩耗試験))

高速シェル4球試験機において、ASTM D4172に準じ、磨耗痕径(μm)を測定した。磨耗痕径(μm)が小さいほど、耐摩耗性が優れていることを示す。

【0055】

(錆止め性能試験)

日本工業規格JIS K2510に従い潤滑油錆止め性能試験(人工海水)を実施した

10

20

30

40

50

。なお、上記試験は通常 24 時間で終了するが、本試験では 2 週間継続して試験を実施し、2 週間後の錆止め結果を評価した。なお、錆が観察された場合には「有」と表記し、錆が観察されなかった場合には「無」と表記した。

【0056】

【表 2】

		実施例								比較例	
		1	2	3	4	5	6	1	2		
基油	エステル化合物	I	I	II	III	IV	V	I	I		
	(質量部)	100	100	100	100	100	100	100	100		
添加剤 (質量部)	摩耗防止剤	(B)モノ・ジヘキシルフオスフェート・ C11-14分岐アルキルアミン塩	0.5	0	0.3	0	0.5	0	0	0	
		(B)分岐ブチルフオスフェート・ C11-14分岐アルキルアミン塩	0	0.5	0	1.0	0	0	0	0	
		トリデシルアジット・フオスフェート・ トリオクチルアミン塩	0	0	0	0	0	0	0	0.5	
	錆止め剤	(C)ドデセニルコハク酸と1,2-エプ ロパンジオールとのモノエステル	0.15	0.15	0.15	0.10	0.15	0.15	0.15	0.15	
		ドデセニルコハク酸アルキルイミド	0	0	0	0	0	0	0	0	
		N-オレオイルサルコシン	0	0	0	0	0	0	0	0	
	酸化防止剤	N-B-ヒドロキシエチルオレイルミタゾリン	0	0	0	0	0	0	0	0	
		ジブチルヒドロキソトルエン(BHT)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	金属不活 性化剤	ベンゾトリアゾール誘導体	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
	性能	生分解性試験		◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
酸化安定性(RPVOT)(分)		247	251	218	350	265	218	240	235		
耐摩耗性(摩耗痕径)(μm)		311	359	362	298	305	415	688	574		
錆止め性(人工海水:2週間後の錆の有無)		無	無	無	無	無	無	無	無		

10

20

30

40

50

【0057】

【表3】

		比較例									
		3	4	5	6	7	8	9	10		
基油	エステル化合物	II	II	II	III	III	III	IV	VI		
	(質量部)	100	100	100	100	100	100	100	100		
添加剤 (質量部)	摩擦防止剤	(B)モノ・ジヘキシルフオスフェート・ C11-14分岐アルキルアミン塩	0	0	0	0	0	0	0.5		
		(B)分岐ブチルフェニル・ C11-14分岐アルキルアミン塩	0.5	0.5	0.5	0	5.0	1.0	5.0	0	0
		トリデシルアジテート・ トリオクチルアミン塩	0	0	0	1.0	0	0	0	0	0
	さび止め剤	(C)ドデセニルコハク酸と1,2- ロパンジオールとのモノエステル	0	0	0	0	0.15	3.0	3.0	0.15	0.15
		ドデセニルコハク酸とラウリン酸との モノエステル	0.15	0	0	0	0	0	0	0	0
		ドデセニルコハク酸アルキルイミド・ N-オレイルサルコソリン	0	0.15	0	0	0	0	0	0	0
		N-オレイルサルコソリン	0	0	0.15	0	0	0	0	0	0
	酸化防止剤	N-B-ヒドロキシエチルオレイルミタゾリン	0	0	0	0.15	0	0	0	0	0
		ジブチルヒドロキソトルエン(BHT)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	金属不活性化剤	ベンゾトリアゾール誘導体	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
性能	生分解性試験		◎	◎	◎	◎	○	○	×	◎	◎
	酸化安定性(RPVOT)(分)		222	256	245	232	110	248	249	38	38
	耐摩耗性(摩耗痕径)(μm)		370	361	353	692	315	510	545	298	298
	錆止め性(人工海水:2週間後の錆の有無)		有	有	有	有	無	無	無	有	有

10

20

30

40

50

【0058】

表2の実施例1～6に記載するように、本発明の潤滑油組成物は、各種添加剤を配合することで、生分解性に優れるとともに、海水に対する錆止め性能、酸化安定性、潤滑性（耐摩耗性）に優れることが分かる。

【0059】

比較例1では、(B)酸性リン酸エステルアミン塩が含有されていないので、潤滑油組成物の耐摩耗性が低い。

比較例2では、(B)酸性リン酸エステルアミン塩が含有されておらず、その代わりにトリデシルアシッドフォスフェート・トリオクチルアミン塩が含有されているが、潤滑油組成物の耐摩耗性が低い。

10

比較例3～6では、(C)モノエステル化物が含有されておらず、表3に記載の他の成分を含有させているが、いずれも潤滑油組成物の錆止め性が低く、錆が発生していた。

【0060】

比較例7では、(B)酸性リン酸エステルアミン塩の含有量が多いが、潤滑油組成物の酸化安定性が低い。

比較例8では、(C)モノエステル化物の含有量が多いが、潤滑油組成物の耐摩耗性が低い。

比較例9では、(B)酸性リン酸エステルアミン塩および(C)モノエステル化物の含有量が多いが、潤滑油組成物の耐摩耗性が低く、生分解性も低い。

20

比較例10では、エステル化合物VIに、カプリル酸、カプリン酸、アジピン酸が配合されておらず、その代りにオレイン酸とダイマー酸が配合されているが、潤滑油組成物の酸化安定性が低く、また錆止め性が低かった。

【0061】

(実施例7、8、9)

実施例1の潤滑油組成物において、表4に示すように、酸化防止剤のみを変更し、実施例7、8、9の各例の潤滑油組成物を得た。ただし、表4に示すように、実施例7、8、9においては、フェノール系酸化防止剤（ペンタエリスリトールテトラキス[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]）を用いており、実施例8、9では、更にアミン系酸化防止剤（4,4'-ビス（ α , α -ジメチルベンジル）ジフェニルアミン-4,4'-ジクミルジフェニルアミン、2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン重合体）を更に併用している。そして、実施例1～6と同様の測定を行い、結果を表4に示す。

30

【0062】

【表 4】

		実施例		
		7	8	9
基油	エステル化合物	I	I	I
	(質量部)	100	100	100
添加剤 (質量部)	摩耗防止剤	(B)モノ・ジ・ヘキシルフォスフェート・ C11-14分岐アルキルアミン塩	0.5	0.5
		(B)分岐ブチルフォスフェート・ C11-14分岐アルキルアミン塩	0	0
		トリデシルアミン・ トリオクチルアミン塩	0	0
	錆止め剤	(C)ドデセニルコハク酸と1,2-プロパン ジオールとのモノエステル	0.15	0.15
		ドデセニルコハク酸アルキルイミド	0	0
		N-オレイルサルコシン	0	0
	酸化防止剤	N-B-ヒドロキシエチルオレイルミタゾリン	0	0
		ベンタエリスリトールテトラキス[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]	0.5	0.5
		4,4'-ビス(α,α-ジメチルベンジル)ジフェニルアミン- 4,4'-ジメチルジフェニルアミン	0	1
	金属不活性化剤	2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン重合体 ベンゾトリアゾール誘導体	0	0
性能	生分解性試験		◎	◎
	酸化安定性 (RPVOT) (分)		252	1140
	耐摩耗性 (摩耗痕径) (μm)		308	325
	錆止め性 (人工海水: 2週間後の錆の有無)		無	無

【0063】

表4に示すように、実施例7、8、9の潤滑油組成物も、生分解性に優れるとともに、海水に対する錆止め性能、酸化安定性、潤滑性（耐摩耗性）に優れることが分かる。これに加えて、フェノール系酸化防止剤とアミン系酸化防止剤とを併用することによって、本発明の潤滑油組成物の酸化安定性が更に著しく向上することがわかった。

【産業上の利用可能性】

【0064】

本発明の潤滑油基油は、生分解性に優れるとともに、海水に対する優れた錆止め性能、高い酸化安定性、優れた潤滑性（耐摩耗性）を有し、海洋周辺地域などに使用する軸受油、作動油、ギヤ油などに好適に使用できる。このため、万一の漏洩の際に環境への負荷が低減でき、海水が混入しても十分な錆止めを維持し、機器の故障等を防止することもできる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I	
C 1 0 N	30/06	(2006.01)	C 1 0 N	30:06
C 1 0 N	30/10	(2006.01)	C 1 0 N	30:10
C 1 0 N	30/12	(2006.01)	C 1 0 N	30:12
C 1 0 N	40/02	(2006.01)	C 1 0 N	40:02
C 1 0 N	40/04	(2006.01)	C 1 0 N	40:04
C 1 0 N	40/08	(2006.01)	C 1 0 N	40:08

(56)参考文献 特開2013-053227 (JP, A)
特開2014-055284 (JP, A)
特開2012-102235 (JP, A)
特表2010-535870 (JP, A)
特開昭58-222193 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 1 0 M 1 0 1 / 0 0 - 1 7 7 / 0 0
C 1 0 N 1 0 / 0 0 - 8 0 / 0 0