

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5897418号
(P5897418)

(45) 発行日 平成28年3月30日(2016.3.30)

(24) 登録日 平成28年3月11日(2016.3.11)

| | | |
|----------------|-----------|----------------|
| (51) Int.Cl. | | F I |
| C 1 O M 169/04 | (2006.01) | C 1 O M 169/04 |
| C 1 O M 105/18 | (2006.01) | C 1 O M 105/18 |
| C 1 O M 107/02 | (2006.01) | C 1 O M 107/02 |
| C 1 O M 107/06 | (2006.01) | C 1 O M 107/06 |
| C 1 O M 105/34 | (2006.01) | C 1 O M 105/34 |

請求項の数 10 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-158138 (P2012-158138)
 (22) 出願日 平成24年7月13日(2012.7.13)
 (65) 公開番号 特開2014-19762 (P2014-19762A)
 (43) 公開日 平成26年2月3日(2014.2.3)
 審査請求日 平成27年1月19日(2015.1.19)

(73) 特許権者 000183646
 出光興産株式会社
 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
 (74) 代理人 100078732
 弁理士 大谷 保
 (74) 代理人 100081765
 弁理士 東平 正道
 (74) 代理人 100118050
 弁理士 中谷 将之
 (72) 発明者 田本 芳隆
 千葉県市原市姉崎海岸2-4番地4
 (72) 発明者 市橋 俊彦
 千葉県市原市姉崎海岸2-4番地4
 (72) 発明者 横溝 真人
 千葉県市原市姉崎海岸2-4番地4

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 潤滑油組成物及びそれを用いた自動車用変速機油

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記の(A)~(C)成分を含有する潤滑油組成物。

(A) 分子中にエーテル結合を有する40の動粘度が10mm²/s未満の化合物であって、該化合物を構成する酸素原子数及び炭素原子数の比(O/C比)と前記化合物の40の動粘度(mm²/s)とが下記の式(1)

$$40 \text{ の動粘度} = 12 - \{ (O/C \text{ 比}) \times 30 \} \dots (1)$$

を満足する低粘度合成油

(B) 100の動粘度が40mm²/s以上の炭化水素系合成油であって、
 - オレフィンオリゴマー、
 - オレフィンオリゴマーの水素化物及びエチレン-プロピレンの共重
 合オリゴマーから選ばれる1種又は2種以上の高粘度合成油

10

(C) 重量平均分子量50000以下のポリメタクリレート

【請求項2】

前記(A)成分が、下記の(a-1)~(a-3)から選ばれる1種又は2種以上の化合物である請求項1に記載の潤滑油組成物。

(a-1) ジ(又はトリ)エチレングリコールのジアルキルエーテル

(但し、ジアルキルエーテルの2つのアルキル基は、同一でも異なってもよい。)

(a-2) 一方の片末端がアルキルエーテル、他方の片末端がアルキルエステルであるジ(又はトリ)エチレングリコール

(a-3) 飽和又は不飽和脂肪酸のアルコキシアルキルエステル

20

【請求項 3】

前記 (B) 成分が、100 の動粘度が100～1000 mm²/s の、 α -オレフィンオリゴマー及び/又は α -オレフィンオリゴマーの水素化物である請求項 1 又は 2 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 4】

前記 (B) 成分が、メタロセン触媒を用いて得られた α -オレフィンオリゴマー及び/又は当該 α -オレフィンオリゴマーの水素化物である請求項 1～3 のいずれかに記載の潤滑油組成物。

【請求項 5】

前記 (A) 成分、(B) 成分および (C) 成分の合計に占める、(C) 成分の割合が 15 質量% 以下である請求項 1～4 のいずれかに記載の潤滑油組成物。 10

【請求項 6】

前記 (A) 成分、(B) 成分および (C) 成分の合計に占める、(A) 成分の割合が 5～80 質量%、(B) 成分の割合が 10～80 質量% である請求項 1～5 のいずれかに記載の潤滑油組成物。

【請求項 7】

100 の動粘度が 3 mm²/s 以上である請求項 1～6 のいずれかに記載の潤滑油組成物。

【請求項 8】

粘度指数が 250 以上である請求項 1～7 のいずれかに記載の潤滑油組成物。 20

【請求項 9】

さらに、(D) 酸化防止剤、極圧剤もしくは摩耗防止剤、分散剤及び金属系清浄剤から選ばれる 1 種又は 2 種以上の潤滑油添加剤を含む請求項 1～8 のいずれかに記載の潤滑油組成物。

【請求項 10】

請求項 1 から請求項 9 のいずれかに記載の潤滑油組成物からなる自動車用変速機油。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、潤滑油組成物及びそれを用いた自動車用変速機油に関する。 30

【背景技術】

【0002】

潤滑油は、摺動部分に形成される油膜によって摩擦を低減するのが本来の目的である。したがって、強い油膜を形成するためには、潤滑油は高粘度であることが有利である。一方、高粘度になるほど、攪拌や潤滑部への給油に要する動力は大きくなり、動機関におけるエネルギー損失が増大し、燃費が悪化する。そこで、近年、動力損失を低減し、省エネルギー及び小燃費性を向上させるために、潤滑油の低粘度化が進められている。

しかしながら、潤滑油を過度に低粘度化すると、高温において摺動部分における油膜の形成が困難になるため、摩擦が増大したり異常な摩耗が発生することがある。

そこで、高温時の油膜形成と常用温度域またはそれ以下の温度域でのエネルギー損失の低減を両立するためには、高温時の粘度を高く維持したまま、常用温度域またはそれ以下の低温時の粘度を下げるのが有効と考えられる。このことは、温度変化に対する潤滑油の粘度変化を極度に小さくすること、すなわち極度に高粘度指数化（高VI化）した潤滑油の必要性を示している。 40

【0003】

上記問題を解決するため、添加剤の配合による潤滑油の改良が行われている。例えば、特許文献 1～3 には、粘度指数向上剤を添加した潤滑油組成物が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2009-292997号公報

【特許文献2】特開2008-179662号公報

【特許文献3】特開2010-143968号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、特許文献1～3の潤滑油組成物は、粘度指数が改良されたといっても、200弱から230強のレベルであり、かつ低温領域及び高温領域における動粘度も低いものとはいえず、現在求められている省エネルギー性、省燃費性を達成することはできない。

また、単に通常用いられる高分子ポリマーを粘度指数向上剤として潤滑油組成物に含有させた場合、動機関内で高分子ポリマーが機械的なせん断応力を受け、その分子構造の一部が切断されるため、時間とともに粘度と粘度指数が低下してしまう。すなわち、せん断安定性を低下させることなく、粘度指数を向上させることは容易なことではない。

【0006】

以上のように、潤滑油組成物において、低粘度化、高粘度指数化、高せん断安定性の3つの要件を満足させることは困難であり、いまだ提案されていなかった。

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、低粘度かつ極めて粘度指数が高く、さらにはせん断安定性に優れる潤滑油組成物、及びそれを用いた自動車用変速機油を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、エーテル結合を有する特定の低粘度合成油と特定の高粘度合成油とを配合してなる基油に、重量平均分子量(Mw)が5000以下のポリメタクリレートを配合することによって上記目的を達成できることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

【0008】

すなわち、本発明は、

1. 下記の(A)～(C)成分を含有する潤滑油組成物。

(A) 分子中にエーテル結合を有する40の動粘度が $10\text{ mm}^2/\text{s}$ 未満の化合物であって、該化合物を構成する酸素原子数及び炭素原子数の比(O/C比)と前記化合物の40の動粘度(mm^2/s)とが下記の式(1)

$$40\text{ の動粘度} = 12 - \{ (O/C\text{比}) \times 30 \} \dots\dots (1)$$

を満足する低粘度合成油

(B) 100の動粘度が $40\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上の炭化水素系合成油であって、 α -オレフィンオリゴマー、 β -オレフィンオリゴマーの水素化物及びエチレン-プロピレンの共重合オリゴマーから選ばれる1種又は2種以上の高粘度合成油

(C) 重量平均分子量5000以下のポリメタクリレート

【0009】

2. 前記(A)成分が、下記の(a-1)～(a-3)から選ばれる1種又は2種以上の化合物である上記1に記載の潤滑油組成物、

(a-1) ジ(又はトリ)エチレングリコールのジアルキルエーテル

(但し、ジアルキルエーテルの2つのアルキル基は、同一でも異なってもよい。)

(a-2) 一方の片末端がアルキルエーテル、他方の片末端がアルキルエステルであるジ(又はトリ)エチレングリコール

(a-3) 飽和又は不飽和脂肪酸のアルコキシアルキルエステル

3. 前記(B)成分が、100の動粘度が $100\sim 1000\text{ mm}^2/\text{s}$ の、 α -オレフィンオリゴマー及び β 又は γ -オレフィンオリゴマーの水素化物である上記1又は2に記載の潤滑油組成物、

4. 前記(B)成分が、メタロセン触媒を用いて得られた α -オレフィンオリゴマー及び β 又は当該 γ -オレフィンオリゴマーの水素化物である上記1～3のいずれかに記載の潤

10

20

30

40

50

滑油組成物、

【0010】

5. 前記(A)成分、(B)成分および(C)成分の合計に占める、(C)成分の割合が15質量%以下である上記1~4のいずれかに記載の潤滑油組成物、

6. 前記(A)成分、(B)成分および(C)成分の合計に占める、(A)成分の割合が5~80質量%、(B)成分の割合が10~80質量%である上記1~5のいずれかに記載の潤滑油組成物、

7. 前記潤滑油組成物の100の動粘度が $3\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上である上記1~6のいずれかに記載の潤滑油組成物、

8. 前記潤滑油組成物の粘度指数が250以上である上記1~7のいずれかに記載の潤滑油組成物

10

【0011】

9. さらに、(D)酸化防止剤、極圧剤もしくは摩耗防止剤、分散剤及び金属系清浄剤から選ばれる1種又は2種以上の潤滑油添加剤を含む上記1~8のいずれかに記載の潤滑油組成物、

10. 上記1~9のいずれかに記載の潤滑油組成物からなる自動車用変速機油

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、低粘度で、かつ極めて粘度指数が高く、さらにせん断安定性に優れる潤滑油組成物であって、省エネルギー、省燃費に優れる潤滑油組成物を提供することができる。このような潤滑油組成物は、特に、自動車用変速機油として好適に用いることができる。

20

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の潤滑油組成物は、(A)低粘度合成油、(B)高粘度合成油、及び(C)重量平均分子量5000以下のポリメタクリレートを含有する。

【0014】

〔(A成分)低粘度合成油〕

本発明のA成分である低粘度合成油は、分子中にエーテル結合を有する化合物であることを要する。当該分子中にエーテル結合を有する化合物は、エーテル結合を分子中に少なくとも1つ有すればよく、2つ又はそれ以上有していてもよい。分子中の好ましいエーテル結合の数は、1~6であり、より好ましくは1~4、さらに好ましくは3~4である。

30

また、本発明の分子中にエーテル結合を有する化合物は、さらにそれ以外の結合、例えばエステル結合を有していても良い。エステル結合を有する化合物は、引火点を上げることができる点で好適である。

【0015】

前記A成分の低粘度合成油は、40の動粘度が $10\text{ mm}^2/\text{s}$ 未満の化合物であることを要する。A成分は、潤滑油組成物において、組成物の動粘度を低減して、省エネルギー、省燃費を達成する役割を奏する。したがって、40における動粘度は、 $9\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であることが好ましく、 $8\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であることがより好ましく、 $5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であることがさらに好ましく、 $2\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であることが最も好ましい。

40

なお、A成分の40における動粘度の下限は、特に制限はないが、潤滑油組成物の蒸発損失を防止するなどの観点から、 $1\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であることが好ましく、 $1.5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であることがより好ましい。

【0016】

前記A成分の分子中にエーテル結合を有する化合物は、さらに、該化合物を構成する酸素原子数及び炭素原子数の比(O/C比)と前記化合物の40の動粘度(mm^2/s)とが下記の式(1)

$$40\text{ の動粘度} = 12 - \{ (O/C\text{比}) \times 30 \} \cdots (1)$$

を満たす低粘度合成油であることを要する。

50

エーテル結合を有する化合物の酸素原子数が炭素原子数より相対的に多い場合、分子の極性が高くなって粘度指数が向上する傾向がある一方、溶解性が悪化する傾向がある。

上記式(1)を満たすようにO/C比を調整したエーテル結合を有する化合物であれば、良好な溶解性を示すとともに、低粘度で粘度指数を良好にすることができる。なお、当該効果をより良好なものとするためには、上記式(1)の右辺の上限値を8.5とすることが好ましい。

【0017】

本発明で用いるA成分としては、上記の要件を満たすものの1種又は2種以上を用いることができる。このようなものの中でも、入手が容易である点で、A成分としては、下記の(a-1)~(a-3)に示す化合物の1種又は2種以上を用いることが好ましい。

(a-1)ジ(又はトリ)エチレングリコールのジアルキルエーテル

(但し、ジアルキルエーテルの2つのアルキル基は、同一でも異なってもよい。)

(a-2)一方の片末端がアルキルエーテルであり、他方の片末端がアルキルエステルであるジ(又はトリ)エチレングリコール

(a-3)飽和又は不飽和脂肪酸のアルコキシアルキルエステル

【0018】

上記(a-1)~(a-3)の化合物におけるアルキルエーテル、アルキルエステル及びアルコキシアルキルエステル、並びに脂肪酸の炭素数は、それぞれの化合物の40の動粘度の規定及び前記式(1)を満たすように選定すればよい。

例えば、アルキルエーテルとしては、エチルエーテル、プロピルエーテル、ブチルエーテル、ヘキシーエーテル、ヘキシルブチルエーテル等が挙げられ、また、これらのエーテル基としては、モノエーテル、ジエーテル、トリエーテル等が挙げられる。その中でもジブチルエーテルが好ましい。アルキルエステルとしては、デカン酸エステル、オクタン酸エステル、ノナン酸エステル等が挙げられ、その中でもオクタン酸エステルが好ましい。飽和又は不飽和脂肪酸のアルコキシアルキルエステルとしては、パルミトレイン酸ブトキシエチルエステル、オレイン酸ブトキシエチルエステル、エライジン酸ブトキシエチルエステル等が挙げられ、その中でもオレイン酸ブトキシエチルエステルが好ましい。

【0019】

また、粘度指数をより向上させる観点から、上記(a-1)~(a-3)成分の中では(a-1)成分が好ましい。また、A成分中に占める(a-1)成分の割合は、40質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、95質量%以上であることがさらに好ましい。

【0020】

A成分の含有量は、A成分、B成分およびC成分の合計量基準で、下限は通常5質量%以上であり、20質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましく、40質量%以上がさらに好ましく、また上限は80質量%以下が好ましく、70質量%以下がより好ましく、60質量%以下がさらに好ましい。また、A成分の含有量を80質量%以下とすることにより、溶解性が良好で安定した組成物を得ることができる。

【0021】

また、A成分の低粘度合成油は、100の動粘度が、下限が0.5 mm²/s以上であることが好ましく、0.7 mm²/s以上であることがより好ましく、上限が3.0 mm²/s以下であることが好ましく、2.0 mm²/s以下であることがより好ましく、1.5 mm²/s以下であることがさらに好ましい。A成分の100の動粘度をこのような範囲とすることにより、高粘度指数化と低粘度化の両立を図りやすくすることができる。

【0022】

〔(B成分)高粘度合成油〕

本発明では、B成分として、100の動粘度が40 mm²/s以上の炭化水素系合成油を用いる。

100の動粘度が40 mm²/s未満では、十分な粘度指数を有する潤滑組成物を得られない。従って、B成分の100の動粘度は、50 mm²/s以上であることが好ま

10

20

30

40

50

しく、 $80\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であることがより好ましく、 $100\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であることがさらに好ましい。

また、 100 の動粘度の上限については、特に制限はないが、せん断安定性の低下を防止する観点から $1000\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であることが好ましく、 $500\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であることがより好ましく、 $350\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であることがさらに好ましい。

【0023】

本発明においては、前記の動粘度を有する炭化水素系高粘度合成油（B成分）として、
 - オレフィンオリゴマー、
 - オレフィンオリゴマーの水素化物及びエチレン-プロピレンの共重合オリゴマーから選ばれる1種または2種以上を用いることができる。これら
 の中でも、低温時の粘度上昇を抑制するという観点から、
 - オレフィンオリゴマー及び
 /又は
 - オレフィンオリゴマーの水素化物が好適である。

10

- オレフィンオリゴマー又は
 - オレフィンオリゴマーの水素化物の原料としては、
 いずれも直鎖状であっても分岐を有するものであってもよく、1-オクテン、1-ノネン、
 1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセンから選ばれる炭素数8~12の
 - オレフィンの1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

これらの中でも、原料として1-デセンを用いて得られる
 - オレフィンオリゴマー及び
 /又は当該
 - オレフィンオリゴマーの水素化物が好適に用いられる。

【0024】

- オレフィンの重合に用いる触媒は、種々のものを用いることができる。例えば、メ
 タロセン触媒、及び三フッ化ホウ素（ BF_3 ）やチーグラ触媒などのいわゆる非メタロ
 セン触媒が挙げられる。

20

これらの中でも、メタロセン触媒を用いて得られる
 - オレフィンオリゴマー、及びそ
 れをさらに水素化して得られる水素化
 - オレフィンオリゴマーが、粘度指数が高いなど
 の点で、より好ましい。

【0025】

メタロセン触媒としては、周期表第4族元素を含有した共役炭素5員環を有する錯体、
 すなわちメタロセン錯体と酸素含有有機アルミニウム化合物とを組み合わせ用いることが
 できる。

メタロセン錯体における周期表第4族元素としては、チタン、ジルコニウムおよびハフ
 ニウムが用いられ、特にジルコニウムが好ましい。また、共役炭素5員環を有する錯体は
 、置換又は無置換のシクロペンタジエニル配位子を有する錯体が一般に用いられる。

30

好適なメタロセン錯体の例としては、ビス（ n -オクタデシルシクロペンタジエニル）
 ジルコニウムジクロリド、ビス（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）ジルコニウム
 ジクロリド、ビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、ビス〔（ t -
 プチルジメチルシリル）シクロペンタジエニル〕ジルコニウムジクロリド、ビス（ z -
 プチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、（エチリデン-ビスインデニル）
 ジルコニウムジクロリド、ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド、エチリ
 デンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド及びビス〔3,3（2-メ
 チル-ベンズインデニル）〕ジメチルシランジイルジルコニウムジクロリドなどが挙げら
 れる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

40

【0026】

一方、酸素含有有機アルミニウム化合物としては、例えばメチルアルモキサン、エチル
 アルモキサン、イソプチルアルモキサンなどが挙げられる。これらは1種を単独で用いて
 もよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0027】

B成分として用いることができるエチレン-プロピレンの共重合オリゴマーとしては、
 特に制限はないが、通常エチレン含有量が10~90モル%、好ましくは20~80モル
 %の共重合体が用いられる。このような共重合オリゴマーは、粘度指数が高く、かつせん
 断安定性も良好である。

【0028】

50

B成分の含有量は、A成分、B成分およびC成分の合計量基準で、下限は10質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましく、30質量%以上がさらに好ましく、また上限は80質量%以下が好ましく、60質量%以下がより好ましく、50質量%以下がさらに好ましい。B成分の含有量を10質量%以上とすることにより、潤滑油組成物の粘度指数を高くしやすくすることができる。また、B成分の含有量を80質量%以下とすることにより、溶解性が良好で安定した組成物を得ることができる。

【0029】

A成分の含有量に対するB成分の含有量の比（ $[A成分の含有量] / [B成分の含有量]$ ）は、1.3～3.0であることが好ましく、1.6～2.0であることがより好ましい。

10

【0030】

〔(C成分)重量平均分子量50000以下のポリメタクリレート〕

本発明では、C成分として、重量平均分子量50000以下のポリメタクリレートを用いる。上述したA成分及びB成分に加え、C成分を用いることにより、低粘度で、かつ極めて粘度指数が高く、さらにせん断安定性に優れた潤滑油組成物とすることができる。

一方、重量平均分子量が50000を超えるポリメタクリレートを用いた場合には、粘度指数を向上できるものの、せん断安定性を良好にすることはできない。また、粘度指数向上剤として一般的であるオレフィンコポリマーを用いた場合には、十分な粘度指数の向上が得られない。

ポリメタクリレートの重量平均分子量は、50000以下であることが好ましく、40000以下であることがより好ましい。

20

なお、重量平均分子量は、例えば、サイズ排除クロマトグラフィーを利用して測定することができる。当該手法を用いたものとしては、島津製作所社製のProminenceGPCシステムが挙げられる。

【0031】

C成分の含有量は、A成分、B成分およびC成分の合計量基準で、上限は15質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、8質量%以下がさらに好ましく、また下限は0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましく、2質量%以上がさらに好ましい。C成分の含有量を15質量%以下とすることにより、潤滑油組成物のせん断安定性を良好にしやすくするとともに、潤滑油組成物を低粘度にしやすくできる。また、C成分の含有量を0.1質量%以上とすることにより、粘度指数を高くしやすくできる。

30

【0032】

A成分、B成分およびC成分の合計量は、潤滑油組成物中の70質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましい。

【0033】

〔(D成分)潤滑油添加剤〕

本発明の潤滑油組成物においては、A成分、B成分及びC成分を含む組成物に、さらにD成分として潤滑油添加剤を配合することができる。

40

(D)成分の潤滑油添加剤としては、(d-1)酸化防止剤、(d-2)極圧剤もしくは摩耗防止剤、(d-3)分散剤、(d-4)金属系清浄剤及び(d-5)その他の潤滑油添加剤、などが挙げられ、これらの中から選ばれる1種又は2種以上の潤滑油添加剤を配合することが好ましい。

【0034】

(d-1)の酸化防止剤としては、アミン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、及び硫黄系酸化防止剤が挙げられる。

アミン系酸化防止剤としては、例えば、4,4'-ジブチルジフェニルアミン、4,4'-ジオクチルジフェニルアミン、4,4'-ジノニルジフェニルアミンなどのジアルキル(アルキル基の炭素数1~20)ジフェニルアミン、フェニル- -ナフチルアミン、

50

オクチルフェニル - - ナフチルアミン、ノニルフェニル - - ナフチルアミンなどのナフチルアミンなどが挙げられる。

【0035】

フェノール系酸化防止剤としては、例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノールなどのモノフェノール系酸化防止剤、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-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)などのジフェノール系酸化防止剤が挙げられる。

【0036】

硫黄系酸化防止剤としては、例えば、フェノチアジン、ペンタエリスリトール-テトラキス-(3-ラウリルチオプロピオネート)、ビス(3,5-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)スルフィド、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、2,6-ジ-tert-ブチル-4-(4,6-ビス(オクチルチオ)-1,3,5-トリアジン-2-メチルアミノ)フェノールなどが挙げられる。

【0037】

これらの酸化防止剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、その配合量は、潤滑油組成物全量基準で、通常0.01~10質量%、好ましくは0.03~5質量%の範囲で選定される。

【0038】

(d-2)の極圧剤もしくは摩耗防止剤としては、硫黄系極圧剤、リン系摩耗防止剤、S-P系極圧剤、ヒドロカルビルジチオリン酸亜鉛、及びチアゾール系極圧剤が挙げられる。

硫黄系極圧剤としては、硫化油脂、硫化脂肪酸、硫化エステル、硫化オレフィン、ジヒドロカルビルポリサルファイド、チアジアゾール化合物、アルキルチオカルバモイル化合物、チオカーバメート化合物、チオテルペン化合物、ジアルキルチオジプロピオネート化合物などを挙げることができる。

リン系摩耗防止剤としては、リン酸エステル、酸性リン酸エステル、亜リン酸エステル、酸性亜リン酸エステルなどのリン酸エステル類、これらのリン酸エステル類のアミン塩が挙げられる。

【0039】

S-P系極圧剤としては、トリフェニルチオフォスフェート、ラウリルトリチオフォスファイトなどのチオリン酸エステルのように、1つの化合物中に硫黄とリンを含むものでもよく、硫黄系極圧剤とリン系極圧剤とを混合して使用してもよい。硫黄系極圧剤とリン系極圧剤とを混合する場合、硫黄系極圧剤とリン系極圧剤としては、前記硫黄系極圧剤及びリン系摩耗防止剤で例示したものをそれぞれ用いればよい。

【0040】

また、ジヒドロカルビルジチオリン酸亜鉛(ZnDTP)としては、ヒドロカルビル基が、炭素数1~24の直鎖状又は分枝状のアルキル基、炭素数3~24の直鎖状又は分枝状のアルケニル基、炭素数5~13のシクロアルキル基又は直鎖状若しくは分枝状のアルキルシクロアルキル基、炭素数6~18のアリール基又は直鎖状若しくは分枝状のアルキルアリール基、及び炭素数7~19のアリールアルキル基等のいずれであってもよい。また、アルキル基やアルケニル基は、第1級、第2級及び第3級のいずれであってもよい。

【0041】

チアジアゾール化合物としては、例えば、2,5-ビス(n-ヘキシルジチオ)-1,3,4-チアジアゾール、2,5-ビス(n-オクチルジチオ)-1,3,4-チアジアゾール、2,5-ビス(n-ノニルジチオ)-1,3,4-チアジアゾール、2,5-ビス(1,1,3,3-テトラメチルブチルジチオ)-1,3,4-チアジアゾール、3,5-ビス(n-ヘキシルジチオ)-1,2,4-チアジアゾール、3,6-ビス(n-オクチルジチオ)-1,2,4-チアジアゾール、3,5-ビス(n-ノニルジチオ)-1

10

20

30

40

50

、 2、4 - チアジアゾール、 3、5 - ビス(1、1、3、3 - テトラメチルブチルジチオ) - 1、2、4 - チアジアゾール、 4、5 - ビス(n - オクチルジチオ) - 1、2、3 - チアジアゾール、 4、5 - ビス(n - ノニルジチオ) - 1、2、3 - チアジアゾール、 4、5 - ビス(1、1、3、3 - テトラメチルブチルジチオ) - 1、2、3 - チアジアゾールなどが挙げられる。

これら極圧剤もしくは摩耗防止剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、その配合量は、潤滑油組成物全量基準で、通常0.01~10質量%、好ましくは0.05~5質量%の範囲で選定される。

【0042】

(d-3)の分散剤としては、イミド系分散剤、アミド系分散剤、及びエステル系分散剤が挙げられる。

10

具体的には、例えば、平均分子量1000~3500のアルケニル基置換アルケニルコハク酸イミド及びそのホウ素化物、ベンジルアミン、アルキルポリアミン、アルケニルコハク酸エステルが挙げられる。

これらの分散剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、その配合量は、潤滑油組成物全量基準で、通常0.05~10質量%、好ましくは0.1~5質量%の範囲で選定される。

【0043】

(d-4)の金属系清浄剤としては、Ca、Mg、Baなどのアルカリ土類金属スルホネート、アルカリ土類金属フェネート、アルカリ土類金属サリチレート、アルカリ土類金属ホスホネートなどが挙げられる。これらは、中性、塩基性、過塩基性の何れであってもよい。

20

これらの金属系清浄剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。その配合量は、潤滑油組成物全量基準で、通常0.05~30質量%、好ましくは0.1~10質量%の範囲で選定される。

【0044】

(d-5)のその他の潤滑油添加剤としては、消泡剤、金属不活性化剤油性剤、防錆剤、腐食防止剤、流動点降下剤などが挙げられる。消泡剤としては、シリコン油やフッ素化シリコン油などを挙げることができ、金属不活性化剤としては、N-[N,N'-ジアルキル(炭素数3~12のアルキル基)アミノメチル]トリアゾールなどの銅不活性化剤などを挙げることができる。これらその他の潤滑油添加剤の配合量は、潤滑油組成物全量基準で、通常0.05~30質量%、好ましくは0.1~10質量%の範囲で選定される。

30

【0045】

本発明における潤滑油添加剤の合計配合量は、A成分、B成分及びC成分の合計量100質量部に対して1~20質量部とすることが好ましく、3~15質量部とすることがより好ましく、5~10質量部とすることがさらに好ましい。

【0046】

〔その他の成分〕

本発明の潤滑油組成物は、本発明の目的に反しない範囲で、上記以外の成分として潤滑油基油を配合することができる。

40

前記潤滑油基油としては、100における動粘度が10mm²/s以下の鉱油及び-オレフィンオリゴマー、ポリブテン、ポリオールエステルなど合成油を挙げることができる。その配合量は、潤滑油組成物基準で30質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることがさらに好ましい。

【0047】

〔潤滑油組成物〕

本発明の潤滑油組成物は、上記のとおり、A成分、B成分及びC成分を必須成分とし、必要に応じてD成分やその他成分を含有する組成物である。

潤滑油組成物は、粘度指数が250以上であることが好ましく、280以上であること

50

がより好ましく、300以上がさらに好ましく、310以上が特に好ましい。粘度指数が250以上であれば、省エネルギー、省燃費を達成しながら、高温において摺動部分の油膜の形成が容易にすることができる。

また、潤滑油組成物は、せん断安定性が4.0%以下であることが好ましく、2.0%以下であることがより好ましく、1.5%以下であることがさらに好ましい。せん断安定性を4.0%以下とすることにより、潤滑性能を長期間維持することができる。なお、せん断安定性は、後述の実施例のSONIC試験により測定した値である。

【0048】

また、本発明の潤滑油組成物の動粘度については、特に制限はなく、潤滑油組成物の用途や使用条件によって、適宜選択すればよい。例えば、潤滑油組成物が自動車用変速機油の場合は、40の動粘度が $25\text{ mm}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $20\text{ mm}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましく、 $17\text{ mm}^2/\text{g}$ 以下であることがさらに好ましく、また、100の動粘度が $3\text{ mm}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $3.5\text{ mm}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $5.5\text{ mm}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

【0049】

本発明の潤滑油組成物は、自動車用変速機油、工業用軸受油、工業用歯車油、自動車用ギヤ油などに用いることができ、低粘度でかつ極めて粘度指数が高く、さらにはせん断安定性に優れる点で、自動車用変速機油として好適に用いることができる。自動車用変速機としては、手動変速機、自動変速機、無段変速機(CVT)があげられ、本発明の潤滑油組成物は、この中でも無段変速機用として特に好適に用いることができる。

【実施例】

【0050】

次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、実施例において、潤滑油組成物の評価及び測定は以下のように行った。

【0051】

<潤滑油組成物の評価方法及び測定方法>

(1) 潤滑油組成物の溶解性

上記調製方法で得られた潤滑油組成物を室温で8時間静置した後、該潤滑油組成物の外観を目視で観察して、不溶分の析出の有無を確認した。不溶分の析出がなく溶解性良好である場合を「OK」、不溶分の析出が認められ溶解性不良である場合を「NG」と表記した。

(2) 動粘度

JIS K 2283 に準拠して測定した。

(3) 粘度指数

JIS K 2283 に準拠して測定した。

(4) せん断安定性 (SONIC 試験)

各実施例及び比較例の新油(30ml)に対して、JASO M 347-95に定める試験条件で超音波を1時間照射して得られたもの(超音波処理品)について、100の動粘度を測定した。一方、各実施例及び比較例の新油(未処理品)について、100の動粘度を測定した。次いで、超音波処理品と未処理品との動粘度を比較し、100における動粘度変化率(低下率)を算出した。

【0052】

(5) 引火点

JIS K 2265 (COC法) に準拠して測定した。

【0053】

【実施例1～10及び比較例1～10】

表1に示す材料を用いて、表2及び表3に示す組成の潤滑油組成物を調製し、溶解性の評価を行うとともに、動粘度、粘度指数、せん断安定性及び引火点の測定を行った。評価方法及び測定方法を以下に示す。なお、潤滑油組成物の調製は、各材料を混合し、60

10

20

30

40

50

で30分間攪拌することにより行った。

また、表2及び表3の実施例及び比較例に用いた潤滑油添加剤は、第1表の添加剤の内容欄に示す化合物のパッケージであって、いずれも同じ添加剤のパッケージである。

なお、表1～表3において用いている原材料記号は、以下のものを示す。

- ET : エーテル結合を有する化合物
- ETS : エーテル結合とエステル結合を有する化合物
- ES : エステル結合を有する化合物
- PAO : オレフィンオリゴマー
- HV PAO : 高粘度 オレフィンオリゴマー
- PMA : ポリメタクリレート

【0054】

【表 1】

| 原材料記号 | 内 容 | C数 | O数 | O/C 原子比 | 動粘度 40℃ | 動粘度 100℃ | 粘度指数 | 式(1) 右辺値 | 式(1) を満たす |
|----------|---|----|----|------------|------------|-------------|------|-------------|--------------|
| ET1 | ジエチレングリコールジブチルエーテル | 13 | 3 | 0.231 | 1.84 | 0.85 | - | 5.1 | ○ |
| ET2 | ジエチレングリコールヘキシルブチルエーテル | 14 | 3 | 0.214 | 2.39 | 1.07 | - | 5.6 | ○ |
| ET3 | トリエチレングリコールジブチルエーテル | 14 | 4 | 0.286 | 2.67 | 1.16 | - | 3.4 | ○ |
| ETS1 | オレイン酸ブトキシエチルエステル | 24 | 3 | 0.125 | 7.51 | 2.54 | 197 | 8.3 | ○ |
| ETS2 | トリエチレングリコールn-オクタノールエステル | 22 | 6 | 0.273 | 8.92 | 2.72 | 158 | 3.8 | x |
| ETS3 | トリエチレングリコールモノブチルエーテルn-オクタノールエステル | 18 | 5 | 0.278 | 5.17 | 1.86 | - | 3.7 | x |
| ETS4 | ジエチレングリコールn-ブチルエステル | 24 | 5 | 0.208 | 10.00 | 2.94 | 158 | 5.8 | x |
| ES1 | セバシン酸ジブチル | | | | 5.78 | 2.07 | 188 | | |
| ES2 | アゼライン酸ジエチル | | | | 3.36 | 1.36 | - | | |
| ES3 | セバシン酸ジ2-エチルエキシル | | | | 11.50 | 3.20 | 152 | | |
| PAO | 1-デセンオリゴマー(Durasyn162J、INEOS社製) | | | | 5.29 | 1.70 | - | | |
| HV-PAO 1 | [出光 リニレンPAO V-120]、出光興産社製 | | | | 1370 | 129 | 199 | | |
| HV-PAO 2 | [SpectraSyn Ultra 300]、エクソンモービルケミカル社製 | | | | 3274 | 318 | 253 | | |
| HV-PAO 3 | [SpectraSyn Elite]、エクソンモービルケミカル社製、メタロセン触媒使用 | | | | 1705 | 156 | 206 | | |
| PMA1 | ポリメタクリレート、重量平均分子量31000 | | | | | | | | |
| PMA2 | ポリメタクリレート、重量平均分子量200000 | | | | | | | | |
| PMA3 | ポリメタクリレート、重量平均分子量1800000 | | | | | | | | |
| PMA4 | ポリメタクリレート、重量平均分子量420000 | | | | | | | | |
| CVT添加剤 | 清淨剤(Caスルフォネート等)、分散剤(コハク酸イミド等)、極圧添加剤及び磨耗防止剤(硫化物、リン酸化合物、酸化リン化合物等)、消泡剤、銅不活性化剤等を含むパッケージ | | | | | | | | |

表 1

低粘度
合成油

高粘度
合成油

粘度指数
向上剤

潤滑油
添加剤

【 0 0 5 5 】

10

20

30

40

【表 2】

表 2

| | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 | 実施例9 | 実施例10 |
|----------------------------------|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| 各材料の 配合割合 (質量%) | ET1 | 57 | 56 | 42 | 30 | 65 | 61 | 57 | 54 | - | - |
| | ET2 | - | - | - | - | - | - | - | - | 57 | - |
| | ET3 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 55 |
| | ETS1 | - | - | 19 | 36 | - | - | - | - | - | - |
| | ETS2 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | ETS3 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | ETS4 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | ES1 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | ES2 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | ES3 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | PAO | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | HV-PAO 1 | 27 | 32 | 27 | 22 | - | - | - | - | 31 | 28 |
| | HV-PAO 2 | - | - | - | - | 23 | 26 | - | - | - | - |
| | HV-PAO 3 | - | - | - | - | - | - | 24 | - | - | - |
| PMA1 | 7 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | |
| PMA2 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| PMA3 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| PMA4 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| CVT添加剤 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | |
| 溶解性 | OK | OK | OK | OK | OK | OK | OK | OK | OK | OK | OK |
| 動粘度40°C [mm ² /s] | 15.6 | 15.9 | 16.1 | 16.0 | 9.6 | 14.5 | 11.9 | 11.9 | 11.9 | 16.0 | 16.7 |
| 動粘度100°C [mm ² /s] | 5.1 | 5.2 | 5.1 | 5.0 | 3.7 | 5.2 | 4.0 | 4.0 | 4.1 | 5.1 | 5.2 |
| 粘度指数 [-] | 309 | 305 | 293 | 283 | 343 | 346 | 286 | 286 | 298 | 294 | 276 |
| せん断安定性 (%) | 0.9 | 0.5 | 0.6 | 0.6 | 3.2 | 3.9 | 0.9 | 0.9 | 0.6 | 0.6 | 0.6 |
| 引火点 (°C) | 126 | 132 | 140 | 146 | 123 | 121 | 126 | 126 | 128 | 150 | 162 |
| 組成物の 性能・性状 | | | | | | | | | | | |

【 0 0 5 6 】

10

20

30

【表 3】

表3

| | | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 | 比較例6 | 比較例7 | 比較例8 | 比較例9 | 比較例10 |
|-----------------------|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| 各材料の 配合割合 (質量%) | ET1 | - | - | - | 32 | 45 | 30 | 30 | - | - | - |
| | ET2 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | ET3 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | ETS1 | - | - | - | 39 | 20 | 36 | 36 | - | - | - |
| | ETS2 | 57 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | ETS3 | - | 57 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | ETS4 | - | - | 57 | - | - | - | - | - | - | - |
| | ES1 | - | - | - | - | - | - | - | 67.0 | - | - |
| | ES2 | - | - | - | - | - | - | - | - | 58.0 | - |
| | ES3 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 75.0 |
| | PAO | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | HV-PAO 1 | 27 | 27 | 27 | 21 | 21 | 20 | 20 | 25.0 | 34.0 | 17.0 |
| | HV-PAO 2 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| HV-PAO 3 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| PMA1 | 7 | 7 | 7 | - | - | - | - | - | - | - | |
| PMA2 | - | - | - | - | 5 | - | - | - | - | - | |
| PMA3 | - | - | - | - | - | 5 | - | - | - | - | |
| PMA4 | - | - | - | - | - | - | - | 5 | - | - | |
| CVT添加剤 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 8.0 | 8.0 | |
| 溶解性 | NG | NG | NG | OK | OK | OK | OK | OK | NG | NG | OK |
| 動粘度40°C | [mm ² /s] | | | 12.3 | 14.3 | 16.7 | 21.3 | 21.3 | | | 25.3 |
| 動粘度100°C | [mm ² /s] | | | 4.0 | 4.9 | 5.4 | 6.9 | 6.9 | | | 6.1 |
| 粘度指数 | [-] | | | 261 | 308 | 311 | 328 | 328 | | | 204 |
| せん断安定性 | (%) | | | - | 8.8 | 11.9 | 30.0 | 30.0 | | | 0.5 |
| 引火点 | (°C) | | | 138 | 146 | 147 | 152 | 152 | | | 205 |

【 0 0 5 7 】

表 2 及び表 3 から以下のことが分かる。

本発明の潤滑油組成物は、特定の低粘度合成油、高粘度合成油及び粘度指数向上剤を含むことから、40 の動粘度が低く、かつ粘度指数が極めて高く、さらにせん断安定性も低いものであった。また、これらの組成物は、溶解性も良好であり安定した組成物であった（実施例 1 ~ 10）。

また、実施例 1 及び 2 の結果と、実施例 3 及び 4 との結果を対比すると、低粘度合成油として、エステル結合を含有する実施例 3 及び 4 のものが、引火点を上昇できることが確認できる。

これに対し低粘度合成油が、式(1)を満たさないエーテル結合を有する化合物である

10

20

30

40

50

比較例 1 ~ 3、低粘度合成油がエーテル結合を有する化合物でない比較例 8 ~ 10 の組成物は、安定な組成物が得られない、40 動粘度が大きい、粘度指数が小さいなど、いずれも本発明の目的を達成することができない。

また、ポリメタクリレートを含まない比較例 4 の組成物は粘度指数が十分でなく、ポリメタクリレートを含むが重量平均分子量が 50000 を超える比較例 5 ~ 7 の組成物は、せん断安定性に劣るものである。

【産業上の利用可能性】

【0058】

本発明によれば、低粘度で、かつ極めて粘度指数が高く、さらにせん断安定性に優れた潤滑油組成物であって、省エネルギー、省燃費に優れた潤滑油組成物を提供することができる。したがって、手動変速機、自動変速機、無段変速機（CVT）などの自動車用変速機油、工業用軸受油、工業用歯車油、自動車用ギヤ油をはじめ、種々の潤滑油組成物として、有効に利用することができる。

フロントページの続き

| (51) Int.Cl. | | F I | | |
|--------------|--------|-----------|----------------|---|
| C 1 0 M | 145/14 | (2006.01) | C 1 0 M 145/14 | |
| 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 | 30/00 | (2006.01) | C 1 0 N 30:00 | A |
| C 1 0 N | 30/02 | (2006.01) | C 1 0 N 30:00 | Z |
| C 1 0 N | 40/04 | (2006.01) | C 1 0 N 30:02 | |
| | | | C 1 0 N 40:04 | |

審査官 来田 優来

- (56) 参考文献 特開 2 0 1 1 - 1 6 8 6 7 7 (J P , A)
 特開 2 0 1 1 - 1 6 2 6 5 2 (J P , A)
 特開 2 0 0 2 - 3 4 8 5 8 6 (J P , A)
 米国特許出願公開第 2 0 0 5 / 0 0 5 9 5 6 3 (U S , A 1)

- (58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 C 1 0 M , C 1 0 N