(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2004 年3 月11 日 (11.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/020557 A1

(51) 国際特許分類[7]: C10M 137/12, 137/00 // (C10M 137/00, 137:06, 137:12), C10N 10:04, 30:04, 30:06, 30:08, 30:10, 40:25

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010756

(22) 国際出願日: 2003 年8 月26 日 (26.08.2003)

(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2002-246975 2002 年8 月27 日 (27.08.2002) JP
特願2003-167095 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]; 〒105-8412 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]; 〒231-0815 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); 〒105-0003 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 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, 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, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (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。

(54) **Title:** LUBRICATING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 潤滑油組成物

(57) **Abstract:** A lubricating composition which comprises a base oil for a lubricating oil and (A) at least one compound selected from among specific esters of phosphonic acid and salts thereof or the above lubricating composition which further comprises (B) at least one compound selected from among metal salts of specific esters of phosphoric acid. The lubricating composition is of low phosphorus and low sulfur type and is excellent in oxidation stability, the retention of the base number, wear resistance, extreme pressure characteristics and corrosion preventive property, and thus can be suitably used, in particular, as a lubricating oil for an internal combustion engine.

(57) 要約: 酸化安定性、塩基価維持性、耐摩耗性、極圧特性及び腐食防止性に優れる潤滑油組成物、特に内燃機関用潤滑油として好適な低リン・低硫黄型の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、及びそれらの塩から選ばれる少なくとも１種の化合物、あるいはさらに（Ｂ）特定のリン酸エステル金属塩から選ばれる少なくとも１種の化合物を含有する潤滑油組成物が提供される

WO 2004/020557 A1

明　細　書

潤滑油組成物

［技術分野］

本発明は、潤滑油組成物に関し、詳しくはロングドレイン性能、耐摩耗性に優れる潤滑油組成物に関するものであり、特に低リン低硫黄型の内燃機関用潤滑油として好適に用いられる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おり、例えば、潤滑油基油の高度精製化、ポリα－オレフィン、ポリオールエステル等の合成油の使用、ジアルキルジチオリン酸亜鉛（ＺＤＴＰ）、フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、さらには有機モリブデン化合物等の酸化防止性添加剤を最適化することが行われてきた。中でもＺＤＴＰ等の硫黄を含有する添加剤は酸化防止剤及び摩耗防止剤として、現在の潤滑油、特に内燃機関用の潤滑油には不可欠な添加剤として使用されている。

一方、ＺＤＴＰを含有しない潤滑油としては、その摩耗防止性能を維持するためにジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛や硫黄系添加剤を配合した潤滑油組成物が知られている（例えば、特開昭５２－７０４号公報、特開昭６２－２５３６９１号公報、特表昭６２－５０１５７２号公報、特表昭６２－５０１９１７号公報、特開昭６３－３０４０９５号公報、特表平１－５００９１２号公報、特開平６－４１５６８号公報等）。これら公報に記載の潤滑油はＺＤＴＰと同様に硫黄分を多く含有している。

しかし、これらＺＤＴＰ等の硫黄を含有する添加剤は酸化防止性能を有するものの、それ自体が酸化あるいは熱分解する過程で放出される硫酸によって潤滑油の酸化劣化が加速されるため、さらなる潤滑油の寿命を延長するには限界があることが明らかになってきた。特に金属系清浄剤や無灰分散剤等を含有する組成物においては、酸中和特性の指標である全塩基価の消耗（劣化）が加速される傾向にあった。

従って酸化安定性に極めて優れたロングドレイン型の潤滑油を得るためには、摩耗防止剤を中心とした抜本的な添加剤配合の見直しが必要となってきた。

また、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や酸化触媒、ＮＯｘ吸蔵還元触媒等の排ガス触媒、あるいはＤＰＦ（ディーゼルパティキュレートフィルタ）等の排ガス後処理装置への影響を緩和する必要に迫られ、低低硫黄、低リン、あるいは低灰分の潤滑油も要望されている。

本発明の第１の課題は、以上のような事情に鑑み、摩耗防止剤を最適化することで潤滑油の酸化安定性を向上させ、塩基価維持性等のロングドレイン性及び高温清浄性に優れた潤滑油組成物を提供することである。

また、本発明者らは、従来多用されてきたジアルキルジチオリン酸亜鉛を低減して、あるいは全く使用せずに特定のリン含有化合物を含有させた潤滑油組成物が、ジチオリン酸亜鉛を使用した場合と同等の摩耗防止性能を維持しながら極めて優れたロングドレイン性（酸化安定性、塩基価維持性、熱安定性等）を発揮できることを見出し、既に特許出願している（例えば、特開２００２－２９４２７１号公報）。

これらの特定のリン化合物を含有させた潤滑油組成物は、他の添加剤との最適配合によってＪＡＳＯ　Ｍ３２８－９５に代表される国産エンジンの動弁摩耗試験においてはジチオリン酸亜鉛を使用した場合と同等の耐摩耗性能を発揮できることが確認されているものの、さらに厳しい条件で運転される特殊なエンジンや、さらに極圧性や耐摩耗性能が要求される用途、あるいは、次期ＩＬＳＡＣ　ＧＦ－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ＩＬＳＡＣ　ＧＦ－５規格（案）：リン含有量０．０５質量％以下）の要求を満たすためには、

これまで以上の極圧性能や耐摩耗性能が必要となってくる。しかしながら、硫黄を含有しないリン含有化合物では、単純に低リン化すると極圧性能や耐摩耗性能が低下するため低リン化は困難であり、また、硫黄含有化合物を使用すると硫黄含有量を増加させるため、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、ＮＯｘ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ＮＯｘ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。

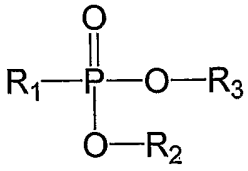
従って、優れたロングドレイン性能と耐摩耗性能とを両立した低リン・低硫黄あるいはさらに低灰化を同時に実現することは極めて困難であり、その解決が要望されていた。

本発明の第２の課題は、以上のような事情に鑑み、ロングドレイン性能を極めて高い水準で維持しながら、耐摩耗性能をさらに向上できる潤滑油組成物を提供することであり、内燃機関用潤滑油として、特に低リン・低硫黄型の内燃機関用潤滑油として好適な潤滑油組成物を提供することである。

［発明の開示］

本発明者らは、上記第１の課題を解決するために鋭意検討した結果、特定のリン含有添加剤を含有させた潤滑油組成物が、上記課題を解決することができることを見出し、さらに、上記第２の課題を解決するために鋭意検討した結果、特定のリン化合物に、特定のリン化合物の金属塩を併用することにより、耐摩耗性が相乗的に向上し、潤滑油の低リン低硫黄化が実現できるとともに、ロングドレイン性能に極めて優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

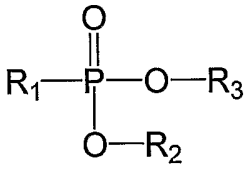
すなわち、本発明の第１は、潤滑油基油に、（Ａ）一般式（１）で表されるリン化合物、およびそれらの塩からなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物を含有することを特徴とする潤滑油組成物にある。



（1）

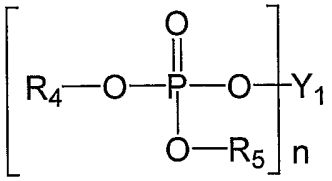
（一般式（１）においてＲ$_1$は炭化水素基（窒素および／または酸素を含有してもよい）、Ｒ$_2$およびＲ$_3$は、それぞれ個別に水素または炭素数１～３０の炭化水素基（窒素および／または酸素を含有してもよい）を示す。）

また、本発明の第２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種の化合物、及び（Ｂ）一般式（２）及び一般式（３）で表されるリン化合物の金属塩からなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物を含有することを特徴とする潤滑油組成物にある。



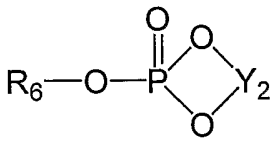
（1）

（一般式（１）において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）、Ｒ$_2$および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）

（一般式（２）においてＲ$_4$およびＲ$_5$は、それぞれ個別に炭素数３～３０の炭化水素基（窒素および／または酸素を含有してもよい）、Ｙ$_1$は金属元素、ｎはＹ$_1$の価数に対応する整数を示す。）



（3）

（一般式（３）においてR_6は炭素数３～３０の炭化水素基（窒素および／または酸素を含有してもよい）、Y_2は金属元素を示す。）

また、本発明は、潤滑油基油に、前記（Ａ）成分、あるいはさらに（Ｂ）成分を含有し、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、低リン型ロングドレイ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、通常の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。

鉱油系基油の全芳香族含有量は、特に制限はないが、好ましくは１０質量％以下であり、より好ましくは６質量％以下、さらに好ましくは３質量％以下、特に好ましくは２質量％以下である。基油の全芳香族含有量を１０質量％以下とすることでより酸化安定性に優れる組成物を得ることができる。

なお、上記全芳香族含有量とは、ＡＳＴＭ　Ｄ２５４９に準拠して測定した芳香族留分（ａｒｏｍａｔｉｃ　ｆｒａｃｔｉｏｎ）含有量を意味する。通常この芳香族留分には、アルキルベンゼン、アルキルナフタレンの他、アントラセン、フェナントレン、及びこれらのアルキル化物、ベンゼン環が四環以上縮合した化合物、又はピリジン類、キノリン類、フェノール類、ナフトール類等のヘテロ芳香族を有する化合物等が含まれる。

また、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る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α－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α－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。

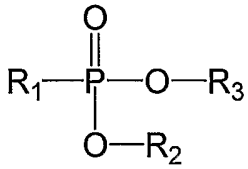
潤滑油基油の動粘度は特に制限はないが、その１００℃での動粘度は、２０mm^2／ｓ以下であることが好ましく、より好ましくは１０mm^2／ｓ以下である。一方、その動粘度は、１mm^2／ｓ以上であることが好ましく、より好ましくは２mm^2／ｓ以上である。潤滑油基油の１００℃での動粘度が２０mm^2／ｓを越える場合は、低温粘度特性が悪化し、一方、その動粘度が１mm^2／ｓ未満の

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いだけでなく、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　Ｄ５８００に準拠して測定されたもので、潤滑油試料６０ｇを２５０℃、２０ｍｍH_2O（１９６Ｐａ）の減圧下にて１時間保持した後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。



（１）

一般式（１）において、R_1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_2及びR_3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る。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。

上記炭素数１～３０の炭化水素基は、好ましくは、炭素数２～２４の炭化水素基であることが好ましく、より好ましくは炭素数３～２０の炭化水素基であり、具体的には、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３～１８のアルキル基、最も好ましくは炭素数４～１２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、モノステアリルホスホン酸、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、ステアリルホスホン酸モノステアリルエステル、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

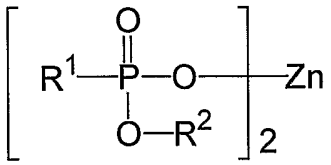
ノオクチルエステル、ブチルホスホン酸モノオレイルエステル、２－エチルヘキシルホスホン酸モノブチルエステル、２－エチルヘキシルホスホン酸モノオレイルエステル、オレイルホスホン酸モノメチルエステル、オレイルホスホン酸モノブチルエステル、オレイルホスホン酸モノオクチルエステル、オレイルホスホン酸モノドデシルエステル、オクタデシルホスホン酸モノメチルエステル、オクタデシルホスホン酸モノエチルエステル等のアルキル又はアルケニルホスホン酸モノエステル；ｎ－ブチルホスホン酸ジｎ－ブチルエステル、イソブチルホスホン酸ジイソブチルエステル、ｎ－ペンチルホスホン酸ジｎ－ペンチルエステル、ｎ－ヘキシルホスホン酸ジｎ－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、ステアリルホスホン酸ジステアリルエステル、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、ステアリ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；およびこれらの混合物が挙げられる。

一般式（１）で表わされるリン化合物としては、R^1、R^2及びR^3の全てが炭素数１～３０の炭化水素基であるリン化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物（ホスホン酸ジエステル）であることが、塩基価維持性及び高温清浄性により優れる点で好ましい。中でも、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等の、R^1、R^2及びR^3の全てが炭素数４～９の炭化水素基であるホスホン酸ジエステルが望ましい。

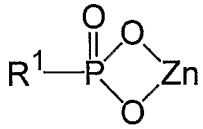
また、一般式（１）で表されるリン化合物の塩としては、上記R_1が炭素数１以上の炭化水素基であり、R_2およびR_3の少なくとも一方が水素であるリン化合物に金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、金属塩化物等の金属塩基、アンモニア、炭素数１～３０の炭化水素基又はヒドロキシル基含有炭化水素基のみを分子中に有するアミン化合物等の窒素化合物を作用させて、残存する酸性水素の一部又は全部を中和した塩を挙げることができる。

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１ｍｏｌとホスホン酸モノエステル（ＯＨ基が１つ）２ｍｏｌ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１ｍｏｌとホスホン酸（ＯＨ基が２つ）１ｍｏｌ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。

一般式（１）で表されるリン化合物の金属塩としては、R^1が炭素数１～３０の炭化水素基であり、R^2、R^3のいずれか１つが水素であるリン化合物の金属塩からなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物、中でも、R^1が炭素数４～９の炭化水素基であり、R^2、R^3のいずれか１つが水素、好ましくは両方が水素であるリン化合物の亜鉛塩であることが、塩基価維持性及び高温清浄性に優れる点でより好ましい。

また、一般式（１）で表されるリン化合物のアミン塩としては、R^1が炭素数１～３０の炭化水素基であり、R^2、R^3のいずれか１つが水素であるリン化合物のアミン塩からなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物、中でも、R^1が炭素数４～９の炭化水素基であり、R^2、R^3のいずれか１つが水素、好ましくは両方が水素であるリン化合物のアミン塩であることが、塩基価維持性及び高温清浄性に優れる点でより好ましい。

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。

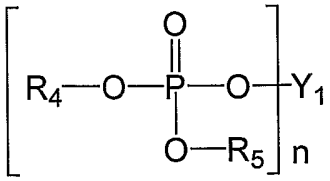
本発明においては、（Ａ）成分は、（Ｂ）成分と併用した場合に耐摩耗性を相乗的に向上させることができ、さらなる低リン化、低灰化が可能となる点で、R_1が炭素数１以上の炭化水素基、R_2およびR_3がそれぞれ炭素数１～３０の炭化水素基からなるホスホン酸ジエステルであることが好ましく、中でも、R_1が炭素数１０～３０、好ましくは炭素数１２～１８の炭化水素基、R_2およびR_3がそれぞれ炭素数１～９、好ましくは炭素数１～４の炭化水素基、さらに好ましくはメチル基であることが特に望ましい。

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、特に制限されるものではなく、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１質量%、好ましくは０．２質量%であり、より好ましくは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、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、特に内燃機関用の潤滑油組成物として適用する場合には、０．０８質量%以下、特に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は、ジチオリン酸亜鉛等の硫黄含有化合物を低減又は使用せずに（A）成分を含有させることで、摩耗防止性を維持しながら組成物の酸化安定性を高めることが可能となる。

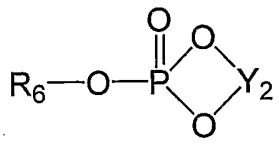
また、本発明の潤滑油組成物は前記（A）成分にさらに下記（B）成分を含有することにより、酸化安定性、塩基価維持性及び高温清浄性に極めて優れ、耐摩耗性能を相乗的に向上させる組成物を得ることが可能となる。

本発明における（B）成分は、下記一般式（２）及び一般式（３）で表されるリン化合物の金属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。



（２）

一般式（２）においてR_4およびR_5は、それぞれ個別に炭素数３～３０の炭化水素基（窒素および／または酸素を含有してもよい）、Y_1は金属元素、ｎはY_1の価数に対応する整数を示す。



（３）

一般式（３）においてR_6は炭素数３～３０の炭化水素基（窒素および／または酸素を含有してもよい）、Y_2は２価の金属元素を示す。

上記炭素数３～３０の炭化水素基としては、具体的には、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、これらは酸素および／または窒素を含有していてもよい。

上記アルキル基としては、例えばプロピル基、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、ヘプタデシル基、オクタデシル基等のアルキル基（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。

上記シクロアルキル基としては、例えば、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を挙げることができる。また上記アルキルシクロアルキル基としては、例えば、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、ジエチルシクロヘプチル基等の炭素数６～１１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）を挙げることができる。

上記アルケニル基としては、例えば、プロペニル基、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）を挙げることができる。

上記アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等のアリール基を挙げることができる。また上記アルキルアリール基としては、例えば、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、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ウンデシルフェニル基、ドデシルフェニル基等の炭素数７～１８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）を挙げることができる。

上記アリールアルキル基としては、例えばベンジル基、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、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基等の炭素数７～１２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。

上記炭素数３～３０の炭化水素基は、極圧性や摩耗防止性により優れる点で、好ましくは炭素数３～１８のアルキル基又アルケニル基であり、より好ましくは炭素数４～１２のアルキル基又はアルケニル基、さらに好ましくは炭素数４～８のアルキル基、特に好ましくは４～６のアルキル基である。

（Ｂ）成分としては、炭素数３～３０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１つ又は２つ有するリン酸エステル類に金属酸化物、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。

上記リン酸エステル類は、例えば、上記炭素数３～３０の炭化水素基（酸素および／または窒素を含んでも良い）を有する、リン酸ジエステル、リン酸モノエステルが挙げられ、あるいは、一般式（２）及び（３）の化合物における炭素数３～３０の炭化水素基（酸素および／または窒素を含んでも良い）が付加した酸素原子とリン原子の間に－（ＯＲ$_7$）$_n$－（ここで、Ｒ$_7$は炭素数１～４のアルキレン基、ｎは１～１０の整数を表す。）が挿入されている化合物であっても良い。

（Ｂ）成分の好ましい具体例としては、リン酸モノ又はジｎ－ブチルエステルの金属塩、リン酸モノ又はジイソブチルエステルの金属塩、リン酸モノ又はジｎ－ペンチルエステルの金属塩、リン酸モノ又はジｎ－ヘキシルエステルの金属塩、リン酸モノ又はジ１，３－ジメチルブチルエステルの金属塩、リン酸モノ又はジ４－メチル－２－ペンチルエステルの金属塩、リン酸モノ又はジｎ－ヘプチルエステルの金属塩、リン酸モノ又はジｎ－オクチルエステルの金属塩、リン酸モノ又はジ２－エチルヘキシルエステルの金属塩、リン酸モノ又はジイソデシルエステルの金属塩、リン酸モノ又はジｎ－ドデシルエステルの金属塩、リン酸モノ又はジイソトリデシルエステルの金属塩、リン酸モノ又はジオレイルエステルの金属塩、リン酸モノ又はジステアリルエステルの金属塩、リン酸モノ又はジｎ－オクタデシルエステルの金属塩等が挙げられ、また、例えば、リン酸ブチルエステル２－エチルヘキシルエステルの金属塩、リン酸ブチルエステルオレイルエステルの金属塩等のように分子中の炭化水素基が異なっているものも含まれ、上記金属としては、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、アルミニウム、亜鉛、銅、鉄、鉛、ニッケル、銀、マンガン、モリブデン等の重金属、これらの混合物等が挙げられる。これらの中ではアルカリ金属、アルカリ土類金属、亜鉛、銅、アルミニウム、モリブデンが好ましく、アルカリ土類金属、亜鉛がより好ましく、亜鉛が最も好ましい。

また、本発明の（Ｂ）成分の中には、潤滑油にほとんど溶解しないか、あるいは溶解性が低い化合物があるので、（Ｂ）成分の溶解性や潤滑油組成物の製造時間の短縮の点から、潤滑油基油に配合するのに先立ち、油溶化された潤滑油添加剤として供するのが好ましい。（Ｂ）成分の油溶化方法としては、アミン化合物、例えばコハク酸イミド及び／又はその誘導体等の無灰分散剤や脂肪族アミン、芳香族アミン、ポリアミン等あるいはこれらの混合物と（Ｂ）成分とを、ヘキサン、トルエン、デカリン等の有機溶媒中で１５～１５０℃、好ましくは３０～１２０℃、特に好ましくは４０～９０℃で１０分～５時間、好ましくは２０分～３時間、特に好ましくは３０分～１時間混合して溶解又は反応させ、減圧蒸留等で溶媒を留去する方法、若しくはこれに類似する方法、あるいはその他の公知の方法等が挙

げられ、特に制限はない。なお、（A）成分についても上記と同様である。

本発明の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０．２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。（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、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、特に内燃機関用の潤滑油組成物として適用する場合には、０．０８質量%以下、特に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、４０：６０～６０：４０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%、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、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、特に内燃機関用の潤滑油組成物として適用する場合には、（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、０．０８質量％以下、特に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。

（Ｃ）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－ノニルフェノール）、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－α－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’－チオージエチレンビス［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ことができる。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－α－ナフチルアミン、アルキルフェニル－α－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ことができる。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。

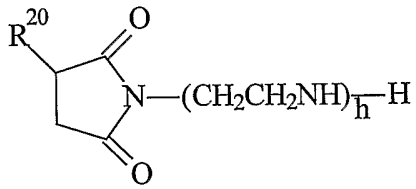
（Ｄ）成分の具体的としては、例えば、下記の化合物が挙げられる。これらの中から選ばれる１種又は２種以上の化合物を用いることができる。

（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

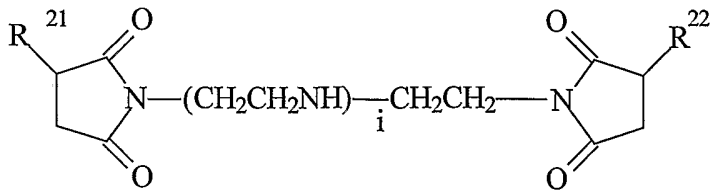
上記（Ｄ－１）コハク酸イミドとしては、より具体的には、下記の一般式（４）及び一般式（５）で示される化合物等が例示できる。



(4)

一般式（４）において、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。



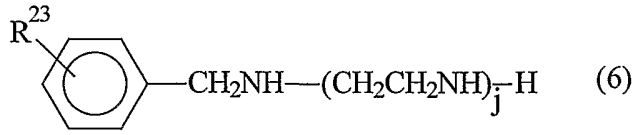
(5)

一般式（５）において、Ｒ^{21}及び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。



(6)

一般式（６）において、Ｒ^{23}は、炭素数４０～４００、好ましくは６０～３

５０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、及びエチレンーαーオレフィン共重合体等のポリオレフィンを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。

$$R^{24}\text{-}NH\text{-}(CH_2CH_2NH)_k\text{-}H \qquad (7)$$

一般式（７）において、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、及びエチレンーαーオレフィン共重合体等のポリオレフィンを塩素化した後、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、あるいはジノ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する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ッ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ッヒ反応生成物、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０～５００ｍｇＫＯＨ／ｇであることが好ましく、より好ましくは２０～４５０ｍｇＫＯＨ／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、（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、チオリン酸エステルの金属塩（ジチオリン酸亜鉛等）、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、特にジチオリン酸亜鉛を含有しないことが好ましい。

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－α－オレフィン共重合体（α－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、スチレンー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－α－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、ジノ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β－（ｏ－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、フルオロシリコール、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、（Ａ）成分、あるいはさらに（Ｂ）成分を併用することで、極圧性、耐摩耗性を相乗的に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、硫黄含有量が０．３質量%以下、好ましくは０．２質量%以下、より好ましくは０．１質量%以下、さらに好ましくは０．０５質量%以下、特に好ましくは０．０１質量%以下まで低減した低リン低硫黄型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、ロングドレイン性（酸化安定性、塩基価維持性等）、摩耗防止効果に優れるだけでなく、摩擦低減効果及び高温清浄性にも優れ、二輪車、四輪車、発電用、舶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、ＮＯｘ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ＮＯｘ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、摩耗防止性能、塩基価維持性能、そして酸化安定性能等のいずれか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、ギヤー油、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、潤滑油組成物として、潤滑油基油に（Ａ）成分、あるいはさらに（Ｂ）成分を含有し、硫黄含有量が０．３質量％以下かつリン含有量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、ロングドレイン性、摩耗防止性が改善され、酸化触媒、三元触媒、ＮＯｘ吸収還元触媒、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。

［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１～３、比較例１）

表１に示されるように本発明の潤滑油組成物（実施例１～３）、比較用の潤滑油組成物（比較例１）をそれぞれ調製した。

得られた各組成物に対して下記の性能評価試験を行った。その評価結果を表１に示した。

（１）ホットチューブ試験でみた高温清浄性

ＪＰＩ－５Ｓ－５５９９に準拠し、ホットチューブ試験を行った。評点は無色透明（汚れなし）を１０点、黒色不透明を０点とし、この間をあらかじめ１刻みで作成した標準チューブを参照して評価した。

なお、２９０℃において当該評点が６以上であれば、通常のガソリンエンジン用、ディーゼルエンジン用の潤滑油として清浄性に優れたものであるが、ガスエンジン用の潤滑油としては、本試験において３００℃以上においても優れた清浄性を示すことが好ましい。

（２）ＩＳＯＴによる全塩基価の経時変化

ＪＩＳ　Ｋ　２５１４に準拠するＩＳＯＴ試験（１６５．５℃）にて試験油を強制劣化させたときの全塩基価（塩酸法）の残存率の経時変化を測定した。試験時間に対する全塩基価残存率が高いほど塩基価維持性能が高く、より長時間使

用できるロングドレイン油であることを示す。

（３）ＮＯｘ吸収試験による全塩基価の経時変化

日本トライボロジー会議予稿集１９９２、１０、４６５に準拠した条件（１５０℃、ＮＯｘ：１１９８ｐｐｍ）にて試験油にＮＯｘガスを吹き込み、強制劣化させたときの全塩基価（塩酸法）の経時変化を測定した。試験時間に対する全塩基価残存率が高いほど内燃機関で使用されるようなＮＯｘ存在下においても塩基価維持性能が高く、より長時間使用できるロングドレイン油であることを示す。

（４）高速四球試験

ＡＳＴＭ　Ｄ４１７２－９４に準拠する高速四球試験において、回転数１８００ｒｐｍ、荷重３９２Ｎでの条件下で室温にて３０分間試験を行い、試験後の試験球の平均摩耗痕径を測定した。摩耗痕径が０．６ｍｍ以下であれば、摩耗防止性に優れることを示す。

表１に示すように、本発明の潤滑油組成物（実施例１～３）は、従来の酸化安定性、塩基価維持性及び高温清浄性に優れるロングドレイン油として一般的なジアルキルジチオリン酸亜鉛を含有する潤滑油組成物（比較例１）に比べ、上記各種試験における性能のいずれにも極めて優れていることがわかる。また、アルキルホスホン酸モノエステルのドデシルアミン塩を用いた場合（実施例２）と比べ、アルキルホスホン酸ジエステルを用いた場合（実施例３）、さらにはアルキルホスホン酸モノエステルの亜鉛塩を用いた場合（実施例１）、特に優れた性能を示すことがわかる。

また、実施例１の組成物の高速四球試験における摩耗痕径は、０．６ｍｍ以下であり、比較例１の組成物と比べても遜色のない摩耗防止性を示すことがわかる。

（実施例４～５および参考例１～２）

表２に示す組成の本発明の潤滑油組成物（実施例４～５）及び比較用の潤滑油組成物（参考例１～２）をそれぞれ調製した。得られた組成物について下記の性能評価試験を行い、得られた結果を表２に示した。

（５）高速四球試験

ＡＳＴＭ　Ｄ２７８３－８８に準拠する高速四球試験において、室温、回転数１８００ｒｐｍ、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。

（６）ＩＳＯＴによる全塩基価の残存率の経時変化

ＪＩＳ　Ｋ　２５１４に準拠するＩＳＯＴ試験（１６５．５℃）にて試験油を強制劣化させたときの全塩基価（塩酸法）の残存率の経時変化を測定した。試験時間に対する全塩基価残存率が高いほど塩基価維持性能が高く、より長時間使用できるロングドレイン油であることを示す。

表２から明らかな通り、（Ａ）及び（Ｂ）成分を併用し、組成物の硫黄含有量を０．０１質量％未満、リン含有量を０．０５質量％とした組成物（実施例４～５）は、（Ａ）成分又は（Ｂ）成分を単独で使用し、組成物の硫黄含有量を０．０１質量％未満、リン含有量を０．０５質量％とした組成物（参考例１又は２）と比べＬＮＳＬが相乗的に向上し、塩基価維持性も高いレベルで維持されていることがわかる。特に（Ａ）成分と（Ｂ）成分の含有比がそれぞれのリン元素換算の質量比で５３：４７とした組成物（実施例５）は、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の当該質量比が２６：７４の組成物（実施例４）と比べ、格段にＬＮＳＬが向上していることがわかる。なお、実施例４及び５の組成物の塩基価維持性は、硫黄含有化合物、例えば従来多用されてきたジチオリン酸亜鉛を含有する組成物と比べれば、格段に優れた結果である。

なお、実施例５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）においては、ロッカーアームパッドのスカッフィング防止性、ロッカーアーム及びカムノーズ摩耗防止性はいずれも優れており、また、本試験終了後の使用油の塩基価残存率、全酸化増加率、粘度増加率、エンジン清浄性能等の実用性能は参考例２の組成物と同等以上であることを確認している。

表1

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
潤滑油基油 ※1	質量%	85.5	85.1	85.3	85.3
(A)ホスホネートの亜鉛塩 ※2	質量%	0.9	–	–	–
(A)ホスホネートのアミン塩 ※3	質量%	–	1.3	–	–
(A)ホスホネート ※4	質量%	–	–	1.1	–
ジアルキルジチオリン酸亜鉛 ※5	質量%	–	–	–	1.1
(C)無灰分散剤 ※6	質量%	4.0	4.0	4.0	4.0
(D)酸化防止剤 ※7	質量%	1.0	1.0	1.0	1.0
(E)金属系清浄剤 ※8	質量%	3.6	3.6	3.6	3.6
その他添加剤 ※9	質量%	5.0	5.0	5.0	5.0
組成物の性状 動粘度(40℃)	mm^2/s	64.44	62.6	66.1	67.97
動粘度(100℃)	mm^2/s	10.66	10.56	10.74	10.96
全酸価	mgKOH/g	2.63	0.94	2.56	2.93
全塩基価 (HCl法)	mgKOH/g	9.07	7.26	8.89	8.65
元素濃度 Ca	質量%	0.22	0.22	0.22	0.22
P	質量%	0.08	0.08	0.08	0.08
Zn	質量%	0.09	0	0	0.09
S	質量%	<0.01	<0.01	<0.01	0.18
N	質量%	0.12	0.16	0.12	0.12
硫酸灰分	質量%	0.86	0.73	0.73	0.86
組成物の性能評価試験結果 ホットチューブ試験(最良=10)	300℃	10	10	10	8
	310℃	8	3	8	0
	320℃	2	0	2	0
ISO試験後の塩基価残存率(HCl法)	60時間後	71	38	70	29
165.5℃ %	120時間後	51	22	38	17
NOx吸収試験後の塩基価残存率(HCl法)	10時間後	73	48	61	53
150℃ %	24時間後	43	12	22	5
高速四球(摩耗こん径)	mm	0.52	–	–	0.47

※1 水素化精製鉱油、動粘度@100℃:5.3mm^2/s、粘度指数:120、全芳香族分:5質量%、硫黄含有量:0.001質量%

※2 一般式(1)におけるR^1及びR^2が2エチルヘキシル基、R^3が水素である化合物の亜鉛塩、リン含有量:9.2%、亜鉛含有量:9.5%、硫酸灰分:14.2質量%

※3 一般式(1)におけるR^1及びR^2が2エチルヘキシル基、R^3が水素である化合物のドデシルアミン塩 リン含有量:6.3%、窒素含有量:2.85%

※4 一般式(1)におけるR^1、R^2及びR^3が2エチルヘキシル基である化合物、リン含有量:7.4%

※5 アルキル基:secブチル/secヘキシル基、リン含有量:7.2質量%、硫黄含有量:15.2質量%、亜鉛含有量:7.8%、硫酸灰分:11.7質量%

※6 ポリブテニルコハク酸イミド、窒素含有量:1.3質量%、重量平均分子量:4000

※7 フェノール系及びアミン系酸化防止剤(1:1)

※8 カルシウムサリシレート、カルシウム含有量:6.0質量%、金属比:2.7、硫酸灰分:20.4質量%

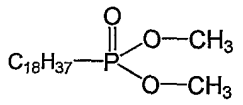
※9 粘度指数向上剤(PMA、OCP)、消泡剤等を含む添加剤

表2

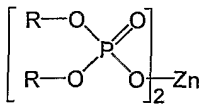
		実施例4	実施例5	参考例1	参考例2
潤滑油基油[1]	質量%	残部	残部	残部	残部
(A)リン化合物A[2]	質量%	0.15	0.30	–	0.58
リン元素換算量	質量%	0.013	0.026	–	0.05
(B)リン化合物金属塩B[3]	質量%	0.29	0.18	0.39	–
リン元素換算量	質量%	0.037	0.023	0.05	–
(A):(B)(リン元素質量比)		26:74	53:47	0:100	100:0
(C)連鎖停止剤[4]	質量%	1.5	1.5	1.5	1.5
(D)無灰分散剤[5]	質量%	4.5	4.5	4.5	4.5
(E)金属系清浄剤[6]	質量%	3.0	3.0	3.0	3.0
その他添加剤[7]	質量%	4.0	4.0	4.0	4.0
元素濃度 Ca	質量%	0.18	0.18	0.18	0.18
P	質量%	0.05	0.05	0.05	0.05
Zn	質量%	0.037	0.023	0.05	0.00
S	質量%	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
N	質量%	0.13	0.13	0.13	0.13
硫酸灰分	質量%	0.7	0.7	0.7	0.6
高速四球試験 LNSL	N	618	785	490	490
ISOT(165.5℃) 塩基価残存率、%	48時間後	54	55	53	54
	84時間後	44	43	44	40
	144時間後	32	31	33	30

1) 水素化精製鉱油、動粘度@100℃:4.7mm^2/s、粘度指数:120、硫黄含有量:10質量ppm、%CA:0.6
2) 下記オクタデシルホスホン酸ジメチルエステル、リン含有量:8.6質量%
3) 下記リン酸ジブチルエステルの亜鉛塩、リン含有量:12.8質量%、亜鉛含有量:12.8質量%、R:ブチル基
4) 4, 4'ーメチレンビスー2, 6ージターシャリーブチルフェノールおよびジアルキルジフェニルアミン
5) ポリブテニルコハク酸イミド、窒素含有量:2.0 質量%、重量平均分子量:3000
6) Caサリシレート、全塩基価:170mgKOH/g、金属比:2.7、カルシウム含有量:6質量%
7) 粘度指数向上剤(PMA、OCP)、消泡剤等を含む添加剤

2)



3)



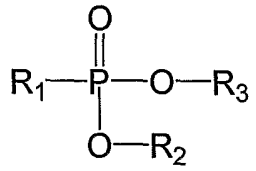
[産業上の利用可能性]

本発明の潤滑油組成物は、極圧性、摩耗防止性及び塩基価維持性に極めて優れる潤滑油組成物であり、また、酸化安定性、腐食防止性にも優れるものである。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、ＮＯｘ吸蔵還元触媒等の排ガス触媒、及び／又はＤＰＦ（ディーゼルパ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低硫黄燃料（軽油、ガソリン、ガス等）を使用する内燃機関を潤滑する低硫黄、低リンエンジンシステムとして有用であり、潤滑油のロングドレイン化によるメインテナンスフリー化（例えば、硫黄分５０質量ｐｐｍ以下の低硫黄軽油や灯油、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）をより一層促進することが可能となる。

請 求 の 範 囲

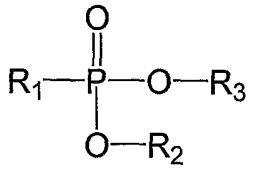
1． 潤滑油基油に、（A）一般式（1）で表されるリン化合物、およびそれらの塩からなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物を含有することを特徴とする潤滑油組成物。



（1）

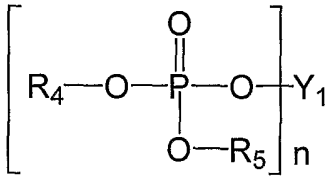
（一般式（1）においてR$_1$は炭化水素基（窒素および／または酸素を含有してもよい）、R$_2$およびR$_3$は、それぞれ個別に水素または炭素数１～３０の炭化水素基（窒素および／または酸素を含有してもよい）を示す。）

2． 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種の化合物、及び（B）一般式（2）及び一般式（3）で表されるリン化合物の金属塩からなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物を含有することを特徴とする潤滑油組成物。



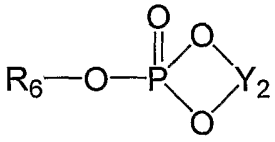
（1）

（一般式（1）において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）、R$_2$および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）

（一般式（２）においてＲ$_4$およびＲ$_5$は、それぞれ個別に炭素数３～３０の炭化水素基（窒素および／または酸素を含有してもよい）、Ｙ$_1$は金属元素、ｎはＹ$_1$の価数に対応する整数を示す。）



（３）

（一般式（３）においてＲ$_6$は炭素数３～３０の炭化水素基（窒素および／または酸素を含有してもよい）、Ｙ$_2$は金属元素を示す。）

３．　（Ａ）成分が、一般式（１）で表わされるリン化合物の金属塩であることを特徴とする請求の範囲第１項又は第２項に記載の潤滑油組成物。

４．　一般式（１）におけるＲ^1、Ｒ^{2}及びＲ^{3}の全てが炭素数１～３０の炭化水素基であることを特徴とする請求の範囲第１項又は第２項に記載の潤滑油組成物。

５．　一般式（２）におけるＹ$_1$および一般式（３）におけるＹ$_2$が、それぞれ個別にアルカリ土類金属及び亜鉛から選ばれる金属であることを特徴とする請求の範囲第２項に記載の潤滑油組成物。

６．　（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項又は第２項に記載の潤滑油組成物。

７．　（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項又は第２項に記載の潤滑油組成物。

８．　（Ｄ）無灰分散剤がコハク酸イミドおよび／またはその誘導体であることを特徴とする請求の範囲第７項に記載の潤滑油組成物。

９．　（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、消泡剤および着色剤から選ばれる１種以上の添加剤を含有することを特徴とする請求の範囲第１項又は第２項に記載の潤滑油組成物。

１０．　（Ａ）成分及び（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２項に記載の潤滑油組成物。

１１．　ジチオリン酸亜鉛を実質的に含有しないことを特徴とする請求の範囲第１項又は第２項に記載の潤滑油組成物。

１２．　摩耗防止剤として使用されるイオウ含有化合物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９項に記載の潤滑油組成物。

１３．　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項又は第２項に記載の潤滑油組成物。

１４．　内燃機関用であることを特徴とする請求の範囲第１項又は第２項に記載の潤滑油組成物。

１５．　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１４項に記載の潤滑油組成物。

１６．　内燃機関が、酸化触媒、三元触媒、ＮＯｘ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１４項に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

１７．　潤滑油基油に、前記（Ａ）成分、あるいはさらに（Ｂ）成分を含有し、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、低リン型ロングドレインエンジンシステム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/10756

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C10M137/12, 137/00//(C10M137/00, 137:06, 137:12), C10N10:04, 30:04, 30:06, 30:08, 30:10, 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[7] C10M137/00-137/16, C10N10:04, 30:04-30:10, 40:25-40:28

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	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

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.
X	WO 96/11246 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 18 April, 1996 (18.04.96), & EP 785247 A1 & KR 97706375 A & US 5858266 A & US 5997761 A	1-17
X Y	WO 83/03616 A1 (EDWIN COOPER, INC.), 27 October, 1983 (27.10.83), & CA 1171093 A & JP 59-500322 A & JP 61-235498 A & US 4325827 A	1,3-9,11-16 2-27
X Y	GB 2017748 A (EDWIN COOPER, INC.), 10 October, 1979 (10.10.79), & BE 875034 A & BR 7901795 A & CA 1104119 A & DE 2912866 A1 & FR 2421210 A1 & JP 54-154406 A & US 4158633 A	1,3-9,11-16 2-27

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"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)
"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
"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
"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
"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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 November, 2003 (19.11.03)	09 December, 2003 (09.12.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/10756

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 308651 A2 (INTERNATIONAL LUBRICANTS, INC.), 29 March, 1989 (29.03.89), & AU 8821046 A & CA 1313180 C & DE 3873237 T2 & JP 1-131300 A & US 4873008 A	1,3-9,11-16 2-17
X Y	EP 83124 A1 (THE PROCTER & GAMBLE CO.), 06 July, 1983 (06.07.83), & JP 58-146592 A	1,3-9,11-16 2-17
X Y	JP 9-241671 A (Kao Corp.), 16 September, 1997 (16.09.97), (Family: none)	1,3-9,11-16 2-17
X Y	JP 39-6213 B1 (Rohm and Haas Co.), 02 May, 1964 (02.05.64), (Family: none)	1,3-9,11-16 2-17
Y	EP 1227145 A1 (NIPPON MITSUBISHI OIL CORP.), 31 July, 2002 (31.07.02), & JP 2002-294271 A & US 2002/0142922 A1	2-17

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０３／１０７５６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.[7]　　Ｃ１０Ｍ　１３７／１２，１３７／００
//(Ｃ１０Ｍ　１３７／００，１３７：０６，１３７：１２)
Ｃ１０Ｎ　１０：０４，３０：０４，３０：０６，３０：０８，３０：１０，４０：２５

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.[7]　　Ｃ１０Ｍ　１３７／００－１３７／１６
Ｃ１０Ｎ　１０：０４，３０：０４－３０：１０，４０：２５－４０：２８

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	１９７１－２００３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００３年

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）

Ｃ．　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
Ｘ	ＷＯ　９６／１１２４６　Ａ１（出光興産株式会社），１９９６．０４．１８ ＆ＥＰ　７８５２４７　Ａ１ ＆ＫＲ　９７７０６３７５　Ａ ＆ＵＳ　５８５８２６６　Ａ ＆ＵＳ　５９９７７６１　Ａ	１－１７

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　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
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 １９．１１．０３	国際調査報告の発送日 09.12.03
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	特許庁審査官（権限のある職員） 山　本　昌　広　印　　４Ｖ　９２８０ 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９８年７月）

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０３／１０７５６

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
Ｘ	ＷＯ　８３／０３６１６　Ａ１（ＥＤＷＩＮ ＣＯＯＰＥＲ, ＩＮＣ.）， １９８３．１０．２７	１，３－９， １１－１６
	＆ＣＡ　１１７１０９３　Ａ	
Ｙ	＆ＪＰ　５９－５００３２２　Ａ	２－１７
	＆ＪＰ　６１－２３５４９８　Ａ	
	＆ＵＳ　４３２５８２７　Ａ	
Ｘ	ＧＢ　２０１７７４８　Ａ（ＥＤＷＩＮ ＣＯＯＰＥＲ ＩＮＣ）， １９７９．１０．１０	１，３－９， １１－１６
	＆ＢＥ　８７５０３４　Ａ	
Ｙ	＆ＢＲ　７９０１７９５　Ａ	２－１７
	＆ＣＡ　１１０４１１９　Ａ	
	＆ＤＥ　２９１２８６６　Ａ１	
	＆ＦＲ　２４２１２１０　Ａ１	
	＆ＪＰ　５４－１５４４０６　Ａ	
	＆ＵＳ　４１５８６３３　Ａ	
Ｘ	ＥＰ　３０８６５１　Ａ２（ＩＮＴＥＲＮＡＴＩＯＮＡＬ ＬＵＢＲＩＣＡＮＴＳ, ＩＮＣ.）， １９８９．０３．２９	１，３－９， １１－１６
	＆ＡＵ　８８２１０４６　Ａ	
Ｙ	＆ＣＡ　１３１３１８０　Ｃ	２－１７
	＆ＤＥ　３８７３２３７　Ｔ２	
	＆ＪＰ　１－１３１３００　Ａ	
	＆ＵＳ　４８７３００８　Ａ	
Ｘ	ＥＰ　８３１２４　Ａ１（ＴＨＥ ＰＲＯＣＴＥＲ ＆ ＧＡＭＢＬＥ ＣＯＭＰＡＮＹ）， １９８３．０７．０６	１，３－９， １１－１６
	＆ＪＰ　５８－１４６５９２　Ａ	
Ｙ		２－１７
Ｘ	ＪＰ　９－２４１６７１　Ａ（花王株式会社）， １９９７．０９．１６	１，３－９， １１－１６
	（ファミリーなし）	
Ｙ		２－１７

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０３／１０７５６

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
Ｘ	ＪＰ　３９－６２１３　Ｂ１ （ローム、アンド、ハース、コンパニー）， １９６４．０５．０２	１，３－９， １１－１６
Ｙ	（ファミリーなし）	２－１７
Ｙ	ＥＰ　１２２７１４５　Ａ１ （NIPPON MITSUBISHI OIL CORPORATION）， ２００２．０７．３１ ＆ＪＰ　２００２－２９４２７１　Ａ ＆ＵＳ　２００２／０１４２９２２　Ａ１	２－１７