

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4295402号  
(P4295402)

(45) 発行日 平成21年7月15日(2009.7.15)

(24) 登録日 平成21年4月17日(2009.4.17)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>C 1 O M 133/56</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 O M 133/56	
<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 N 20/00	(2006.01)	C 1 O N 20:00	Z
C 1 O N 20/02	(2006.01)	C 1 O N 20:02	

請求項の数 3 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-282210	(73) 特許権者	000004444
(22) 出願日	平成11年10月1日(1999.10.1)		新日本石油株式会社
(65) 公開番号	特開2001-107074(P2001-107074A)		東京都港区西新橋1丁目3番12号
(43) 公開日	平成13年4月17日(2001.4.17)	(74) 代理人	100103285
審査請求日	平成16年5月27日(2004.5.27)		弁理士 森田 順之
前置審査		(72) 発明者	八木下 和宏
			神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日石三菱株式会社中央技術研究所内
		(72) 発明者	松山 陽子
			神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日石三菱株式会社潤滑油部潤滑油研究所内
		(72) 発明者	五十嵐 仁一
			神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日石三菱株式会社潤滑油部潤滑油研究所内

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】

潤滑油基油に、ポリブテニルコハク酸無水物とポリアルキレンポリアミンとの反応により得られるポリブテニルコハク酸モノイミドとポリブテニルコハク酸ビスイミドとを含み、その重量平均分子量が2500~4100であり、かつ窒素含有量が0.2~4.0質量%である(A)ポリブテニルコハク酸イミド混合物を組成物全量基準の窒素元素濃度換算で0.005~0.20質量%含有してなり、当該(A)成分が、無水トリフルオロ酢酸と反応させて得られた反応物を<sup>19</sup>F-NMRに供した際に、トリフルオロ酢酸を標準物質としてそのピーク位置を-76.8ppmとした場合に、(a)化学シフト-66ppm~-72ppmの位置と(b)化学シフト-74ppm~-79ppmの位置にそれぞれピークが得られ、かつ、(a)のピーク面積と(b)のピーク面積が下記の(1)式を満たすものであることを特徴とする潤滑油組成物。

$$(n - 2) / (n - 1) + 0.03 \quad I / (I + II) \quad 0.90 \quad (1)$$

(上記(1)式中、nは(A)成分を構成するポリアミン部分の平均窒素原子数を示し、かつ4 ≤ n ≤ 6であり、Iは(a)のピーク面積を、IIは(b)のピーク面積をそれぞれ示す。)

【請求項2】

上記潤滑油基油の100における動粘度が2~10mm<sup>2</sup>/sであり、かつ、全芳香族含有量が15質量%以下である請求項1に記載の潤滑油組成物。

【請求項3】

さらに、(B)分散型粘度指数向上剤を組成物全量基準で0.1~20質量%含有してなる請求項1又は2に記載の潤滑油組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は潤滑油組成物に関し、詳しくは、特定の構造のポリブテニルコハク酸イミド混合物を特定量含有してなる、スラッジ抑制やすす混入時の粘度増加抑制効果等に優れた潤滑油組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

ガソリンエンジンにおいて、エンジン油の高温における酸化劣化や、エンジン油と未燃焼燃料、ブローバイガス(特にNOx)等との反応によって生じるスラッジは、油路やバルブの閉塞、エンジン油の粘度増加といったエンジン不具合の原因となる。従ってエンジン油には、エンジン不具合の原因にならないよう、このスラッジの生成をできるだけ抑制する能力が必要とされる。特に近年、ガソリンエンジンの高出力化や省エネによるエンジン油オイルパン容量の減少により、エンジン油は非常に苛酷な条件下で使用されるようになり、エンジン油にはより高度のスラッジ生成抑制効果が要求されている。

また、ディーゼルエンジンにおいては、すすがエンジン油に混入し粘度増加が生じ、ガソリンエンジン同様、エンジン不具合の原因となることが知られている。近年、排気ガス中のNOxを低減するために排気ガス再循環装置(EGR)を装着したディーゼルエンジンが増加しつつある。EGRを装着したディーゼルエンジンにおいては、エンジン油に多くのすすが混入するため、エンジン油にはより高度の粘度増加抑制効果が要求されている。ガソリンエンジン油やディーゼルエンジン油は、一般に、潤滑油基油に無灰分散剤、摩耗防止剤、金属系清浄剤等の添加剤を配合することにより製造されているが、従来の配合においては、通常、無灰分散剤としてポリブテニルコハク酸イミドが用いられていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、エンジン油の長寿命化技術を確立するにあたり、従来ポリブテニルコハク酸イミド(モノ、ビス)では、スラッジ生成抑制効果あるいはすす混入時の粘度増加抑制効果の点ではまだ不十分であり、これらの混合物が使用される場合であってもその構造がエンジン油に及ぼす影響については検討されていなかった。特に本願発明者の検討では、スラッジ生成抑制効果あるいはすす混入時の粘度増加抑制効果は上記混合物中のアミノ基とイミノ基の割合に左右されやすいことがわかった。

そこで、本発明は、このような実状に鑑みなされたものであり、その目的は、スラッジ抑制やすす混入時の粘度増加抑制効果に優れた、特定構造のポリブテニルコハク酸イミド混合物を含有する潤滑油組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、ポリブテニルコハク酸イミド混合物中に存在するモノイミドとビスイミドを構成するアミノ基とイミノ基に着目し検討を行った結果、両者が所定の関係式を満たすように該混合物を調製することでスラッジ生成抑制効果やすす混入時の粘度増加抑制効果等に優れた潤滑油組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明の潤滑油組成物は、潤滑油基油に、ポリブテニルコハク酸無水物とポリアルキレンポリアミンとの反応により得られるポリブテニルコハク酸モノイミドとポリブテニルコハク酸ビスイミドとを含み、その重量平均分子量が2500~4100であり、かつ窒素含有量が0.2~4.0質量%である(A)ポリブテニルコハク酸イミド混合物を組成物全量基準の窒素元素濃度換算で0.005~0.20質量%含有してなり、当該(A)成分が、無水トリフルオロ酢酸と反応させて得られた反応物を<sup>19</sup>F-NMRに供した際に、トリフルオロ酢酸を標準物質としてそのピーク位置を-76.8ppmとした場合に、(a)化学シフト-66ppm~-72ppmの位置と(b)化学シフト-74ppm~-

10

20

30

40

50

79 ppmの位置にそれぞれピークが得られ、かつ、(a)のピーク面積と(b)のピーク面積が下記の(1)式を満たすものである。

$$(n - 2) / (n - 1) + 0.03 \cdot I / (I + II) \leq 0.90 \quad (1)$$

(上記(1)式中、nは(A)成分を構成するポリアミン部分の平均窒素原子数を示し、かつ4 ≤ n ≤ 6であり、Iは(a)のピーク面積を、IIは(b)のピーク面積をそれぞれ示す。)

上記潤滑油基油は、その100における動粘度が2 ~ 10 mm<sup>2</sup>/sであり、かつ、全芳香族含有量が15質量%以下であることが好ましい。

本発明の潤滑油組成物は、さらに、(B)分散型粘度指数向上剤を組成物全量基準で0.1 ~ 20質量%含有してなることが好ましい。

#### 【0005】

##### 【発明の実施の形態】

本発明における潤滑油基油としては、特に限定されるものではなく、通常潤滑油組成物の基油として用いられているものであれば、鉱油、合成油を問わず使用することができる。鉱油系基油としては、具体的には例えば、原油を常圧蒸留及び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、接触脱ろう、水素化精製、硫酸洗浄、白土処理等の精製処理等を適宜組み合わせることで精製したパラフィン系、ナフテン系等の鉱油系潤滑油基油等が例示できる。

また、合成油系基油としては、具体的には例えば、ポリ-α-オレフィン(ポリブテン、1-オクテンオリゴマー、1-デセンオリゴマー、エチレン-プロピレンオリゴマー等)及びその水素化物、イソブテンオリゴマー及びその水素化物、イソパラフィン、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、ジエステル(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、ジ-2-エチルヘキシルセバケート等)、ポリオールエステル(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、ペンタエリスリトールペラルゴネート等)、ジアルキルジフェニルエーテル、ポリフェニルエーテル等が例示できる。

本発明における潤滑油基油は、鉱油系基油又は合成油系基油を単独で用いることのほか、2種類以上の鉱油系基油、又は2種類以上の合成油系基油の混合物であっても差し支えなく、また、鉱油系基油と合成油系基油の混合物であっても差し支えない。そして、上記混合物における2種類以上の基油の混合比は、特に限定されず、任意に選ぶことができる。

#### 【0006】

本発明におけるこれらの基油は、その粘度に格別の限定はないが、100における動粘度の下限値は好ましくは2 mm<sup>2</sup>/s以上、より好ましくは3 mm<sup>2</sup>/s以上であり、一方、100における動粘度の上限値は好ましくは10 mm<sup>2</sup>/s以下、より好ましくは8 mm<sup>2</sup>/s以下である。潤滑油基油の100における動粘度を2 mm<sup>2</sup>/s以上とすることによって、油膜形成が十分であり、潤滑性により優れ、また、高温条件下での基油の蒸発損失がより小さい潤滑油組成物を得ることが可能となる。一方、100における動粘度を10 mm<sup>2</sup>/s以下とすることによって、流体抵抗が小さくなるため潤滑個所での摩擦抵抗がより小さい潤滑油組成物を得ることが可能となる。

また本発明の潤滑油組成物において、潤滑油基油の全芳香族含有量の上限値は、好ましくは15質量%以下、より好ましくは13質量%以下であることが望ましい。潤滑油基油の全芳香族含有量が15質量%を越える場合は、本発明で使用する(A)成分との相乗効果に劣り、スラッジ生成抑制効果やすす混入時の粘度増加抑制効果に劣る。一方、潤滑油基油の全芳香族含有量の下限値には格別な限定はないが、全芳香族含有量が2質量%未満の場合は、(A)成分が潤滑油基油に対し十分な溶解性を有さない場合があるので、全芳香族含有量は2質量%以上であるのが特に好ましい。

なお、本発明でいう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)含有量を意味し、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、アントラセン、フェナントレン、及びこ

10

20

30

40

50

これらのアルキル化物、四環以上のベンゼン環が縮合した化合物、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。

全芳香族含有量が15質量%以下、好ましくは2~15質量%である基油としては、例えば、鉱油系潤滑油、鉱油系潤滑油と芳香族分非含有合成油系潤滑油の混合油、芳香族分含有合成油系潤滑油と芳香族分非含有合成油系潤滑油の混合油等が例示できる。

なお、ここでいう鉱油系潤滑油としては、単独の鉱油留分だけでなく、異なる全芳香族含有量を有する2種以上の鉱油留分の混合物をも意味している。従って、例えば基油として鉱油系潤滑油のみを用いる場合、混合後の全芳香族含有量が15質量%以下となる限りにおいては、全芳香族含有量が15質量%以下の鉱油留分の混合油だけでなく、全芳香族含有量が15質量%以下の鉱油留分と全芳香族含有量が15質量%を超える鉱油留分の混合油も基油として用いることができる。

さらに、鉱油系潤滑油と芳香族分非含有合成油系潤滑油の混合油を使用する場合、混合油の全芳香族含有量が15質量%以下である限りにおいては、使用する鉱油系潤滑油の全芳香族含有量は15質量%を超えても良い。

#### 【0007】

一方、本発明の潤滑油組成物における(A)成分は、ポリブテニルコハク酸イミド混合物である。

本発明における(A)ポリブテニルコハク酸イミド混合物は、当該(A)成分を無水トリフルオロ酢酸と反応させて得られた反応物を<sup>19</sup>F-NMRに供した際に、トリフルオロ酢酸を標準物質としてそのピーク位置を-76.8ppmとした場合に、(a)化学シフト-66ppm~-72ppmの位置と(b)化学シフト-74ppm~-79ppmの位置にそれぞれピークが得られるものである。

なお、ポリブテニルコハク酸イミドを無水トリフルオロ酢酸と反応させる手順は以下のとおりである。

まず、ポリブテニルコハク酸イミド混合物0.5gをヘキサン20mlに溶解させた後、これに無水トリフルオロ酢酸1.0gを添加し、系を攪拌しながら20で20分間反応させる。その後、反応生成物にメタノール10mlと濃塩酸0.5mlを加え、20で20分間攪拌を続け、未反応の無水トリフルオロ酢酸及び反応副成物であるトリフルオロ酢酸をメタノール層に除去する。次いで油層を取り出し、ヘキサンを蒸留により留去し、ポリブテニルコハク酸イミド混合物とトリフルオロ酢酸の反応生成物を得る。

こうして得られるポリブテニルコハク酸イミド混合物とトリフルオロ酢酸の反応生成物100mgを試料として、共鳴周波数564.4MHzの<sup>19</sup>F-NMRで分析する。

#### 【0008】

本発明の潤滑油組成物の(A)成分であるポリブテニルコハク酸イミド混合物は、上記(a)のピーク面積と上記(b)のピーク面積が下記の(1)式を満たすものである。

$$(n-2)/(n-1)+0.03 \quad I/(I+II) \quad 0.90 \quad (1)$$

上記(1)式中、nは(A)成分を構成するポリアミン部分の平均窒素原子数を示し、かつ4 ≤ n ≤ 6であり、Iは(a)のピーク面積を、IIは(b)のピーク面積をそれぞれ示す。

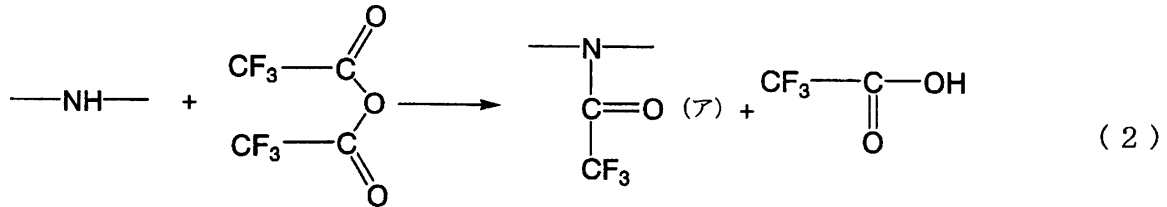
ポリブテニルコハク酸イミド混合物は、通常、ポリブテン、塩素化ポリブテン又はこれらの混合物を無水マレイン酸と100~200で反応させて得られるポリブテニルコハク酸(混合物)をポリアミンと反応させることにより得ることができる。

上記でいうポリブテニルコハク酸イミド混合物のポリアミン部分の平均窒素原子数nとは、ポリブテニルコハク酸と反応させるポリアミンの平均窒素原子数を意味しており、例えばnの値は、ポリアミンとしてトリエチレントラミンを用いた場合は4、テトラエチレンペンタミンを用いた場合は5、ペンタエチレンヘキサミンを用いた場合は6となる。なお、この平均窒素原子数nは、あらかじめnが既知のアルケニルコハク酸イミドを標準物質として用いて、<sup>13</sup>C-NMR及び<sup>15</sup>N-NMRで測定して標準物質とのピーク位置の比較をすることによっても求めることも可能である。

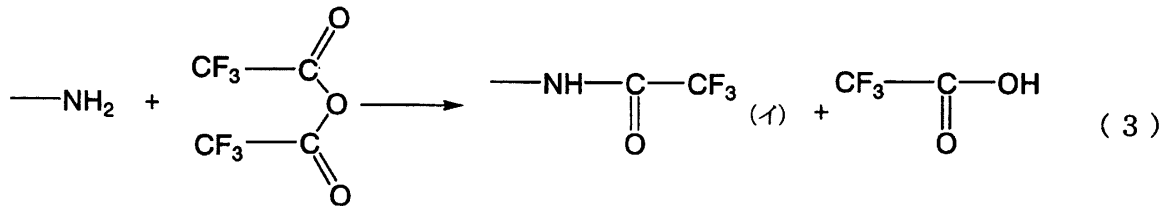
本発明のポリブテニルコハク酸イミド混合物は、この混合物とトリフルオロ酢酸との上

記方法による反応生成物を共鳴周波数 564.4 MHz の  $^{19}\text{F}$ -NMR で分析すると、トリフルオロ酢酸を標準物質としてそのピーク位置を -76.8 ppm とした場合に、(a) 化学シフト -66 ppm ~ -72 ppm の位置と (b) 化学シフト -74 ppm ~ -79 ppm の位置にそれぞれピークが得られる。この (a) 位置のピークは、以下の (2) 式のようにポリブテニルコハク酸イミド混合物中のイミノ基 (-NH-) と無水トリフルオロ酢酸が反応して得られる、(ア) で表される基のピークを示すと推定され、また (b) 位置のピークは、以下の (3) 式のようにポリブテニルコハク酸イミド混合物中のアミノ基 (-NH<sub>2</sub>) と無水トリフルオロ酢酸が反応して得られる、(イ) で表される基のピークを示すと推定される。

【化 1】



【化 2】



従って、上記  $I / (I + II)$  で表される値は、ポリブテニルコハク酸イミド混合物中のイミノ基 (-NH-) とアミノ基 (-NH<sub>2</sub>) を構成する窒素原子中のイミノ基 (-NH-) を構成する窒素原子の割合を表していると考えられる。

ポリブテニルコハク酸イミドとして、(a) と (b) のいずれか一方しかピークが現れないものである場合、並びに、(a) と (b) の両方の位置にピークが現れても (a) のピーク面積と (b) のピーク面積が上記 (1) 式を満足しない場合はいずれも、スラッジ生成抑制効果やすす混入時の粘度増加抑制効果に劣るため、それぞれ好ましくない。

【0009】

なお、本発明のポリブテニルコハク酸イミド混合物は、上記条件を満たすものである限りその構造は特に限定されず任意であるが、好ましくは重量平均分子量が 800 ~ 3500、より好ましくは 900 ~ 2,500 のポリブテニル基を有するものであるのが望ましい。また、ポリブテニルコハク酸イミド混合物としての重量平均分子量は、特に限定されず任意であるが、好ましくは 2,000 ~ 12,000、より好ましくは 2,500 ~ 10,000 であるのが望ましい。また、その窒素含有量も特に限定されず任意であるが、好ましくは 0.2 ~ 4.0 質量%、より好ましくは 0.3 ~ 3.5 質量% であるのが望ましい。

さらに、ポリブテニルコハク酸イミド混合物としては、通常、1 分子中に以下の (4) 式で表されるコハク酸イミド構造を 1 個有するモノイミド、1 分子中に当該コハク酸イミド構造を 2 個有するビスイミド、及びこれらモノイミドやビスイミドを有機酸やホウ酸で変性した変性ポリブテニルコハク酸イミド等があるが、本発明のアルケニルコハク酸イミド混合物は、混合物として上記条件を満たすものである限り、それらの中から選ばれる 2 種以上の任意の混合物が使用可能である。

【化 3】

10

20

30

40



本発明の潤滑油組成物における(A)成分の含有量の下限値は、潤滑油組成物全量基準で窒素元素濃度換算で0.005質量%以上、好ましくは0.01質量%以上であり、一方、その上限値は、潤滑油組成物全量基準で窒素元素濃度換算で0.20質量%以下、好ましくは0.16質量%以下である。(A)成分の含有量が潤滑油組成物全量基準で窒素元素濃度換算で上記下限値未満である場合は、スラッジ生成抑制効果やすす混入時の粘度増加抑制効果に劣り、一方、(A)成分の含有量が潤滑油組成物全量基準で窒素元素濃度換算で上記上限値を超える場合は、ゴムシール剤に悪影響を与えるため、それぞれ好ましくない。

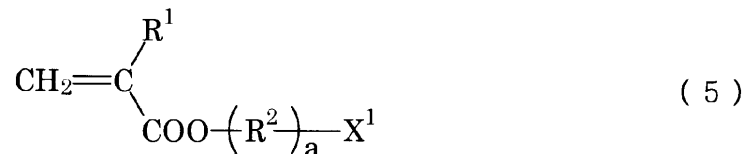
【0010】

本発明の潤滑油組成物は、そのままでスラッジ生成抑制効果やすす混入時の粘度増加抑制効果に優れたものであるが、その性能をさらに高める目的で、(B)分散型粘度指数向上剤を含有させることができる。

(B)分散型粘度指数向上剤としては、具体的には例えば、一般式(5)、(6)及び(7)で表される化合物の中から選ばれる1種又は2種以上のモノマーの単独共重合体、共重合体又はそれらの水素化物に酸素含有基を導入したものや、一般式(8)、(9)及び(10)で表される化合物の中から選ばれる1種又は2種以上のモノマー(B-1)と一般式(5)、(6)及び(7)で表される化合物の中から選ばれる1種又は2種以上のモノマー(B-2)との共重合体、或いはその水素化物等が例示できる。

【0011】

【化4】



(5)式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を示し、R<sup>2</sup>は、炭素数1~18のアルキレン基を示し、X<sup>1</sup>は窒素原子を1~2個、酸素原子を0~2個含有するアミン残基又は複素環残基を示している。また、aは0又は1の整数である。

R<sup>2</sup>を示す炭素数1~18のアルキレン基としては、具体的には例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、ウンデシレン基、ドデシレン基、トリデシレン基、テトラデシレン基、ペンタデシレン基、ヘキサデシレン基、ヘプタデシレン基、オクタデシレン基等(これらアルキレン基は直鎖状でも分枝状でもよい)等が例示できる。

また、X<sup>1</sup>を示す基としては、具体的には例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、アニリノ基、トルイジノ基、キシリジノ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、モルホリノ基、ピロリル基、ピロリノ基、ピリジル基、メチルピリジル基、ピロリジニル基、ピペリジニル基、キノニル基、ピロリドニル基、ピロリドノ基、イミダゾリノ基、ピラジノ基等が例示できる。

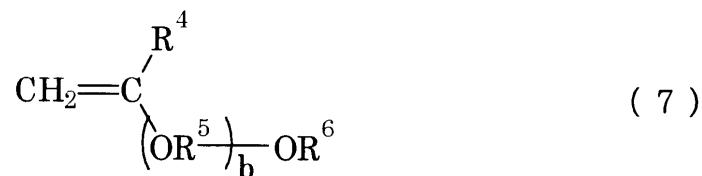
【化5】



上記(6)式中、 $\text{R}^3$ は水素原子又はメチル基を示し、 $\text{X}^2$ は窒素原子を1~2個、酸素原子を0~2個含有するアミン残基又は複素環残基を示している。

$\text{X}^2$ を示す基としては、具体的には例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、アニリノ基、トルイジノ基、キシリジノ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、モルホリノ基、ピロリル基、ピロリノ基、ピリジル基、メチルピリジル基、ピロリジニル基、ピペリジニル基、キノニル基、ピロリドニル基、ピロリドノ基、イミダゾリノ基、ピラジノ基や、炭素数2~4のアルキレンオキシドの重合体のモノアルキルエーテル基等が例示できる。

【化6】



上記(7)式中、 $\text{R}^4$ は水素又はメチル基を示し、 $\text{R}^5$ は炭素数1~6のアルキレン基を示し、 $\text{R}^6$ は炭素数1~18のアルキル基を示している。またbは0~10の数である。

$\text{R}^5$ を示す炭素数1~6のアルキレン基としては、具体的には例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基(これらアルキレン基は直鎖状でも分枝状でもよい)等が例示できる。

$\text{R}^6$ を示す炭素数1~18のアルキル基としては、具体的には例えば、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、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、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(これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい)等が例示できる。

【化7】



上記(8)式中、 $\text{R}^7$ は水素又はメチル基を示し、 $\text{R}^8$ は炭素数1~18のアルキル基を示している。

$\text{R}^8$ を示す炭素数1~18のアルキル基としては、具体的には例えば、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、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、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(これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい)等が例示できる。

【化8】



上記(9)式中、 $\text{R}^9$ は水素又はメチル基を示し、 $\text{R}^{10}$ は炭素数1～12の炭化水素基を示している。

$\text{R}^{10}$ を示す炭素数1～12の炭化水素基としては、具体的には例えば、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、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）；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、二重結合の位置も任意である）；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、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（これらアルキル基のシクロアルキル基への置換位置は任意である）；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、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基等の炭素数7～12の各アルキルアリール基（これら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）；ベンシル基、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の各フェニルアルキル基（これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）；等が例示できる。

【化9】



上記(10)式中、 $\text{X}^3$ 及び $\text{X}^4$ は、それぞれ個別に、水素原子、炭素数1～18のアルキルアルコールの残基（ $-\text{OR}^{11}$ ； $\text{R}^{11}$ は炭素数1～18のアルキル基）又は炭素数1～18のモノアルキルアミンの残基（ $-\text{NHR}^{12}$ ； $\text{R}^{12}$ は炭素数1～18のアルキル基）を示している。

(B-1)成分のモノマーとして好ましいものとしては、具体的には例えば、炭素数1～18のアルキルアクリレート、炭素数1～18のアルキルメタクリレート、エチレン、プロピレン、1-ブテン等の炭素数2～20のオレフィン、スチレン、メチルスチレン、無水マレイン酸エステル、無水マレイン酸アミド及びこれらの混合物等が例示できる。

(B-2)成分のモノマーとして好ましいものとしては、具体的には例えば、ジメチルアミノメチルメタクリレート、ジエチルアミノメチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、2-メチル-5-ビニルピリジン、モルホリノメチルメタクリレート、モルホリノエチルメタクリレート、N-ビニルピロリドン、ジメチルビニルアミン、ジエチルビニルアミン、ビニルアルコールとポリエチレングリコールモノメチルエーテルとのエーテル化物、ビニルアルコールとポリエチレングリコールモノエチルエーテルとのエーテル化物及びこれらの混合物等が例示できる。

なお、上記(B-1)化合物の中から選ばれる1種又は2種以上のモノマーと、(B-2

10

20

30

40

50

) 化合物の中から選ばれる 1 種又は 2 種以上のモノマーとを共重合する際の ( B - 1 ) 成分と ( B - 2 ) 成分のモル比は任意であるが、一般に、80 : 20 ~ 95 : 5 程度である。また共重合の反応方法も任意であるが、通常、ベンゾイルパーオキシド等の重合開始剤の存在下で ( B - 1 ) 成分と ( B - 2 ) 成分をラジカル溶液重合させることにより容易に共重合体が得られる。

粘度指数向上剤の具体例としては、分散型ポリメタクリレート類、分散型エチレン - オレフィン共重合体及びその水素化物等が挙げられる。

これら ( B ) 成分の粘度指数向上剤の中から任意に選ばれる、1 種類あるいは 2 種類以上を含有することにより、スラッジ生成抑制効果やすす混入時の粘度増加抑制効果にさらに優れた潤滑油組成物が得られる。

( B ) 成分の分子量は、せん断安定性を考慮して選定することが好ましい。具体的には、( B ) 成分の重量平均分子量は、例えば分散型ポリメタクリレートの場合では、好ましくは 5,000 ~ 500,000、より好ましくは 10,000 ~ 400,000 のものが望ましい。また、分散型エチレン - オレフィン共重合体及びその水素化物の場合は、好ましくは 800 ~ 500,000、より好ましくは 10,000 ~ 400,000 のものが望ましい。

分散型エチレン - オレフィン共重合体又はその水素化物におけるエチレン成分含有率は、特に限定されないが、エチレンと - オレフィンの合計量に対して 30 ~ 80 モル % が好ましく、50 ~ 80 モル % がより好ましい。 - オレフィンとしては、プロピレン、1 - ブテン等が挙げられ、プロピレンがより好ましい。

本発明の潤滑油組成物において ( B ) 成分を含有させる場合、その含有量は特に限定されないが、含有量の下限值は、潤滑油組成物量基準で、好ましくは 0.1 質量 % 以上、より好ましくは 0.3 質量 % 以上であり、一方、含有量の上限值は、好ましくは 20 質量 % 以下、より好ましくは 15 質量 % 以下である。( B ) 成分の含有量が組成物全量基準で 0.1 質量 % 未満の場合は、( B ) 成分含有によるスラッジ生成抑制効果やすす混入時の粘度増加抑制効果の向上効果に乏しく、一方、( B ) 成分の含有量が組成物全量基準で 20 質量 % を越えると、潤滑油組成物のせん断安定性や低温流動性が悪化する虞れがある。

#### 【 0 0 1 2 】

さらに、本発明の潤滑油組成物は、その潤滑油組成物としての性能をさらに高める目的で、公知の潤滑油添加剤、例えば、本発明の極圧添加剤及び摩耗防止剤、金属系清浄剤、本発明の ( A ) 成分以外の無灰分散剤、酸化防止剤、摩擦調整剤、錆止め剤、腐食防止剤、本発明の ( B ) 成分以外の粘度指数向上剤、流動点降下剤、ゴム膨潤剤、消泡剤、着色剤等を単独で、又は数種類組み合わせた形で、本発明の潤滑油組成物に添加することができる。

ちなみに、極圧添加剤及び摩耗防止剤としては、例えば、ジチオリン酸亜鉛や硫黄系化合物、リン系化合物等が使用可能である。ジチオリン酸亜鉛としては、例えば、炭素数 2 ~ 18 の直鎖又は分枝アルキル基を有するジアルキルジチオリン酸亜鉛、ジフェニルジチオリン酸亜鉛、炭素数 1 ~ 18 の直鎖又は分枝アルキル基を有するジアルキルフェニルジチオリン酸亜鉛等がしよう可能である。硫黄系化合物としては、例えば、ジスルフィド類、硫化オレフィン類、硫化油脂類が、またリン系化合物としては、上記 ( A ) 成分以外のジチオリン酸亜鉛、リン酸モノエステル類、リン酸ジエステル類、リン酸トリエステル類、亜リン酸モノエステル類、亜リン酸ジエステル類、亜リン酸トリエステル類、及びこれらのエステル類とアミン類、アルカノールアミン類との塩等がそれぞれ使用可能である。

金属系清浄剤としては、例えば、中性、塩基性又は過塩基性の、アルカリ土類金属スルフォネート、アルカリ土類金属フェネート、アルカリ土類金属サリシレート、アルカリ土類金属ホスフォネート等が使用可能である。アルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム、バリウム等が挙げられ、特にマグネシウム及びカルシウムが好ましく用いられる。

本発明の ( A ) 成分以外の無灰分散剤としては、例えば、ベンジルアミン、アルキルポリ

10

20

30

40

50

アミン、又はそのこれらのホウ素化合物や硫黄化合物による変性品、アルケニルコハク酸エステル等が使用可能である。

酸化防止剤としては、フェノール系化合物やアミン系化合物等、潤滑油に一般的に使用されているものであれば、いずれも使用可能であって、例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール等のアルキルフェノール類、メチレン-4,4-ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール)等のビスフェノール類、フェニル-ナフチルアミン等のナフチルアミン類、ジアルキルジフェニルアミン類、フェノチアジン類等が使用可能である。

摩擦調整剤としては、例えば、炭素数2~18の直鎖又は分枝アルキル基を有するジアルキルジチオカルバミン酸モリブデン、炭素数2~18の直鎖又は分枝アルキル基を有するジアルキルジチオリン酸モリブデン、脂肪族アルコール、脂肪酸、脂肪酸エステル、脂肪族アミン、脂肪族アミン塩、脂肪族アミド等が使用可能である。

錆止め剤としては、例えば、アルケニルコハク酸、アルケニルコハク酸エステル、多価アルコールエステル、石油スルフォネート、ジニルナフタレンスルフォネート等が使用可能である。

腐食防止剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系、チアジアゾール系、イミダゾール系の化合物等が使用可能である。

本発明の(B)成分以外の粘度指数向上剤としては、非分散型粘度指数向上剤が使用可能であって、具体的には、ポリメタクリレート類や、エチレン-プロピレン共重合体、ポリイソブチレン、ポリスチレン、スチレン-ジエン共重合体等が使用可能である。

流動点降下剤としては、例えば、使用する潤滑油基油に適合するポリメタクリレート系のポリマー等が使用可能である。

消泡剤としては、例えば、ジメチルシリコンやフルオロシリコン等のシリコン類が使用可能である。

これらの添加剤の添加量は任意であるが、通常、潤滑油組成物全量基準で、消泡剤の含有量は0.0005~0.01質量%、粘度指数向上剤の含有量は0.05~20質量%、腐食防止剤の含有量は0.005~0.2質量%、その他の添加剤の含有量は、それぞれ0.005~10質量%程度である。

#### 【0013】

本発明の潤滑油組成物は、ガソリンエンジン油、ディーゼルエンジン油、ガスエンジン油等のエンジン油として特に好ましく用いられるものであるが、その他、スラッジ生成抑制効果が要求される各種潤滑油、例えば、自動変速機油、無段変速機油、ショックアブソーバー油等の自動車用作用油、油圧作用油等としても好ましく用いられるものである。

#### 【0014】

##### 【実施例】

以下、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、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

##### 実施例1~8及び比較例1~3

表1に示す性状を有するポリブテニルコハク酸イミド混合物A及びBを用いて、表2に示す組成に従い、本発明に係る各種の潤滑油組成物(実施例1~8)を調製した。これらの組成物につき、以下に示す性能評価試験を行い、その結果も表2に示した。

また、表1に示す性状を有するポリブテニルコハク酸イミド混合物C、D及びEを用いて、表2に示す組成に従い、比較のための各種の潤滑油組成物(比較例1~3)を調製し、これらの組成物についても同様の性能評価試験を行い、その結果も表2に示した。

なお、表1に示すポリブテニルコハク酸イミド混合物のnとは、そのポリアミン部分の平均窒素原子数を示し、I/(I+II)とは、前述した方法によりポリブテニルコハク酸イミドと無水トリフルオロ酢酸を反応させた反応生成物を試料として、共鳴周波数564.4MHzの<sup>19</sup>F-NMRで分析し、トリフルオロ酢酸を標準物質としてそのピーク位置を-76.8ppmとした場合に、(a)化学シフト-66ppm~-72ppmの位置に現れるピークの面積と(b)化学シフト-74ppm~-79ppmの位置に現れるピー

10

20

30

40

50

クの面積の合計値に占める ( a ) のピーク面積の割合を意味している。

また、表 2 の各実施例と比較例における粘度指数向上剤の含有量については、潤滑油組成物の 100 における動粘度が約  $10 \text{ mm}^2 / \text{s}$  となるような量とした。

【 0015 】

[ すす分散性試験 ]

潤滑油組成物 100 ml に対して、その重量の 10 質量%に相当するカーボンブラック (三菱化学製 MA100) を、ホモジナイザーを用いて、25,000 rpm、10 分間という条件で分散させた。カーボンブラック分散前後の動粘度を測定し、分散後の動粘度を分散前の動粘度で割った粘度比により、すす混入時の粘度増加抑制効果を評価した。

この試験は潤滑油のすす混入時の粘度増加抑制効果を評価するものであり、この粘度比が小さいほど、すす混入時に粘度増加抑制効果に優れることを示している。

10

[ スラッジ抑制性試験 ]

潤滑油組成物 50 g にテトラリン 2.5 g、ジシクロペンタジエン 2 g を加え、140 に保ちながら  $\text{NO}_x$  混合ガス ( $\text{NO}$  濃度 5,000 ppm) を 160 ml / 分で吹き込み、20 時間後の油の n - ペンタン不溶分 (A 法) を測定した。なお、ここでいう n - ペンタン不溶分 (A 法) は、JPI 5S - 18 - 80 に規定する「使用潤滑油中の不溶解分試験方法」に準拠して測定される値である。

なお、この試験は潤滑油のスラッジ抑制性能を評価するものであり、この値が小さいほどスラッジ抑制性能に優れることを示している。

20

【 0016 】

【表 1】

ポリブテニルコハク酸イミド混合物	A	B	C	D	E
重量平均分子量	4,100	3,200	3,200	3,900	2,900
n	5	5	5	5	5
I / ( I + II )	0.88	0.87	0.97	0.92	0.77
窒素含有量 (質量%)	2.7	2.8	2.0	1.6	3.9

【 0017 】

【表 2】

30

	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	比較例 1	比較例 2	比較例 3
組成・質量%											
潤滑油基油 <sup>1)</sup>	A	A	B	B	A	A	B	B	A	A	A
ポリブテニル コハク酸イミド	83.3	83.4	83.3	83.4	84.3	85.4	84.3	85.4	82.0	80.75	84.4
窒素元素換算 含有量 質量%	A	B	A	B	A	B	A	B	C	D	E
粘度指数 向上剤 <sup>2)</sup>	3.7	3.6	3.7	3.6	3.7	3.6	3.7	3.6	5.0	6.25	2.60
添加剤 <sup>3)</sup>	(0.10)	(0.10)	(0.10)	(0.10)	(0.10)	(0.10)	(0.10)	(0.10)	(0.10)	(0.10)	(0.10)
性能評価											
スラッジ抑制試験	A	A	A	A	B	C	B	C	A	A	A
n-ヘキサン不溶分 (A法) 質量%	8.0	8.0	8.0	8.0	7.0	6.0	7.0	6.0	8.0	8.0	8.0
精製鉱油A : 動粘度 4.5 mm <sup>2</sup> /s @ 100°C、芳香族含有量 25.1 質量%の溶剤精製鉱油	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
精製鉱油B : 動粘度 4.2 mm <sup>2</sup> /s @ 100°C、芳香族含有量 3.2 質量%の水素化分解鉱油	1.48	1.46	1.41	1.41	1.42	1.40	1.40	1.38	1.85	2.50	1.51
粘度指数向上剤A : 非分散型、エチレン-プロピレン共重合体、重量平均分子量 330,000	1.45	1.48	1.40	1.39	1.38	1.39	1.38	1.32	1.55	1.69	1.46
粘度指数向上剤B : 分散型、エチレン、プロピレン、2-メチル-5-ビニルピリジンの共重合体、重量平均分子量 260,000、窒素含有量 0.04 質量%	0.37	0.38	0.26	0.25	0.29	0.28	0.18	0.17	0.65	0.61	0.57
粘度指数向上剤C : 分散型、炭素数 1~18 のアルキルメタクリレートと N-ビニルピロリドンとの共重合体、重量平均分子量 230,000、窒素含有量 0.15 質量%											
3) カルシウムスルフォネート・フェネート系清浄剤、ジチオリン酸亜鉛系摩耗防止剤、フェノール系酸化防止剤、シリコーン系消泡剤等からなるパッケージ											

## 【0018】

表2の結果からも明らかとなり、本発明に係る実施例1~8の潤滑油組成物は、いずれも非常に優れたすす混入時の粘度増加抑制効果及びスラッジ生成抑制効果を有している。一方、本発明の(A)成分に該当しないポリブテニルコハク酸イミド混合物を使用した場合(比較例1~3)は、実施例1~8と比較して、いずれもすす混入時の粘度増加抑制効果及びスラッジ生成抑制効果に劣ることがわかる。

【 0 0 1 9 】

【 発 明 の 効 果 】

以上要するに本発明によれば、スラッジ抑制やすす混入時の粘度増加抑制効果に優れた潤滑油組成物が得られる。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
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	Z
C 1 0 N 30/02	(2006.01)	C 1 0 N 30:02	
C 1 0 N 30/04	(2006.01)	C 1 0 N 30:04	
C 1 0 N 40/25	(2006.01)	C 1 0 N 40:25	

(72)発明者 黒澤 修  
神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日石三菱株式会社潤滑油部潤滑油研究所内

審査官 坂井 哲也

(56)参考文献 特開平08-302378(JP,A)  
特開平09-003463(JP,A)  
特開平07-331270(JP,A)  
特開平11-181464(JP,A)  
特開平10-147790(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C10M 101/00-177/00