



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104487555 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 01

(21) 申请号 201380036929. 3	(51) Int. Cl.
(22) 申请日 2013. 07. 12	<i>C10M 169/04</i> (2006. 01)
(30) 优先权数据	<i>C10M 107/34</i> (2006. 01)
2012-158138 2012. 07. 13 JP	<i>C10M 125/22</i> (2006. 01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日	<i>C10M 125/24</i> (2006. 01)
2015. 01. 09	<i>C10M 133/10</i> (2006. 01)
(86) PCT国际申请的申请数据	<i>C10M 133/16</i> (2006. 01)
PCT/JP2013/069200 2013. 07. 12	<i>C10M 135/10</i> (2006. 01)
(87) PCT国际申请的公布数据	<i>C10M 159/24</i> (2006. 01)
W02014/010735 JA 2014. 01. 16	<i>C10N 10/04</i> (2006. 01)
(71) 申请人 出光兴产株式会社	<i>C10N 20/02</i> (2006. 01)
地址 日本东京都千代田区丸之内3丁目1番	<i>C10N 20/04</i> (2006. 01)
1号	<i>C10M 105/18</i> (2006. 01)
(72) 发明人 田本芳隆 市桥俊彦 横沟真人	<i>C10M 105/34</i> (2006. 01)
(74) 专利代理机构 上海市华诚律师事务所	<i>C10M 105/36</i> (2006. 01)
31210	<i>C10M 107/02</i> (2006. 01)
代理人 李晓	<i>C10M 107/06</i> (2006. 01)

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

润滑油组合物以及使用该润滑油组合物的汽车用变速箱油

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种低粘度且粘度指数极高、进一步地剪切稳定性优异的润滑油组合物。其为含有下述的(A)~(C)成分的润滑油组合物。(A)低粘度合成油是分子中具有醚键的40℃时的运动粘度不足10mm<sup>2</sup>/s的化合物,构成该化合物的氧原子数及碳原子数的比(O/C比)与上述化合物的40℃时的运动粘度(mm<sup>2</sup>/s)满足下述式(1);40℃时的运动粘度≤12-((O/C比)×30)·····(1);(B)高粘度合成油是100℃时的运动粘度在40mm<sup>2</sup>/s以上的烃系合成油,是选自α-烯烃低聚物、α-烯烃低聚物的氢化物及乙烯-丙烯共聚低聚物中的一种或两种以上;(C)重均分子量50000以下的聚甲基丙烯酸酯。

CN 104487555 A

1. 一种润滑油组合物,其特征在于,含有下述的(A)~(C)成分;

(A) 低粘度合成油,是分子中具有醚键的40℃时的运动粘度不足 $10\text{mm}^2/\text{s}$ 的化合物,构成该化合物的氧原子数及碳原子数的比即O/C比与上述化合物在40℃时的运动粘度满足下述式(1),所述运动粘度的单位为 $\text{mm}^2/\text{s}$ ;

$$40^\circ\text{C时的运动粘度} \leq 12 - ((\text{O/C比}) \times 30) \cdot \cdot \cdot (1)$$

(B) 高粘度合成油,是100℃时的运动粘度在 $40\text{mm}^2/\text{s}$ 以上的烃系合成油,是选自 $\alpha$ -烯烃低聚物、 $\alpha$ -烯烃低聚物的氢化物及乙烯-丙烯共聚低聚物中的一种或两种以上;

(C) 重均分子量50000以下的聚甲基丙烯酸酯。

2. 根据权利要求1所述的润滑油组合物,其特征在于,所述(A)成分是选自下述(a-1)~(a-3)中的一种或两种以上的化合物,

(a-1) 二(或三)乙二醇的二烷基醚,其中,二烷基醚的两个烷基相同或不同;

(a-2) 一端的末端为烷基醚、另一端的末端为烷基酯的二(或三)乙二醇;

(a-3) 饱和或不饱和脂肪酸的烷氧基烷基酯。

3. 根据权利要求1或2所述的润滑油组合物,其特征在于,所述(B)成分是 $\alpha$ -烯烃低聚物和/或 $\alpha$ -烯烃低聚物的氢化物,所述 $\alpha$ -烯烃低聚物和/或 $\alpha$ -烯烃低聚物的氢化物在100℃时的运动粘度为 $100 \sim 1000\text{mm}^2/\text{s}$ 。

4. 根据权利要求1~3中任意一项所述的润滑油组合物,其特征在于,所述(B)成分是使用茂金属催化剂而获得的 $\alpha$ -烯烃低聚物和/或该 $\alpha$ -烯烃低聚物的氢化物。

5. 根据权利要求1~4中任意一项所述的润滑油组合物,其特征在于,在所述(A)成分、(B)成分以及(C)成分的合计中,(C)成分所占的比例为15质量%以下。

6. 根据权利要求1~5任意一项所述的润滑油组合物,其特征在于,所述(A)成分、(B)成分以及(C)成分的合计中,(A)成分所占的比例为5~80质量%,(B)成分所占的比例为10~80质量%。

7. 根据权利要求1~6中任意一项所述的润滑油组合物,其特征在于,所述润滑剂组合物在100℃时的运动粘度为 $3\text{mm}^2/\text{s}$ 以上。

8. 根据权利要求1~7中任意一项所述的润滑油组合物,其特征在于,所述润滑剂组合物的粘度指数为250以上。

9. 根据权利要求1~8中任意一项所述的润滑油组合物,其特征在于,其进一步含有(D)选自抗氧化剂、极压添加剂或抗磨剂、分散剂及金属系清净剂中的一种或两种以上的润滑油添加剂。

10. 汽车用变速箱油,其由权利要求1~9中任意一项所述的润滑油组合物构成。

## 润滑油组合物以及使用该润滑油组合物的汽车用变速箱油

### 技术领域

[0001] 本发明涉及润滑油组合物以及使用该润滑油组合物的汽车用变速箱油。

### 背景技术

[0002] 润滑油的本来的目的在于,通过在滑动部分形成的油膜来减少摩擦。因此,要形成较强的油膜,润滑油为高粘度较有利。另一方面,粘度越变高,搅拌和向润滑部供油所需要的动力越变大,发动机(日语:動機関)的能量损失增大,省燃耗性恶化。故近年来,为了减少动力损失、提高节能性以及省燃耗性,正在进行润滑油的低粘度化。

[0003] 然而,若使润滑油过度地低粘度化,则高温中难以在滑动部分形成油膜,因此会存在摩擦增大或发生异常的摩擦的情况。

[0004] 因此,为了兼顾高温时的形成油膜以及降低常用温度区域或其以下的温度区域的能量损失,认为维持高温时的高粘度的情况下降低常用温度区域或其以下的低温时的粘度是有效的。这表示要极度缩小对温度变化的润滑油的粘度变化,即表示极度高粘度指数化(高 VI 化)了的润滑油的必要性。

[0005] 为解决上述问题,正进行通过混合添加剂对润滑油进行改良。例如,在专利文献 1~3 中提出了添加了粘度指数改进剂的润滑油组合物。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献 1:日本专利特开 2009-292997 号公报

[0009] 专利文献 2:日本专利特开 2008-179662 号公报

[0010] 专利文献 3:日本专利特开 2010-143968 号公报

### 发明内容

[0011] 发明所要解决的问题

[0012] 然而,专利文献 1~3 的润滑油组合物虽然粘度指数得到改良,却是从不足 200 到 230 多的水平,并且不能说在低温区域和高温区域的运动粘度也低,不可能达到当前所需的节能性、省燃耗性。

[0013] 此外,当润滑剂组合物中仅含有通常使用的高分子聚合物作为粘度指数改进剂时,发动机内高分子聚合物由于受到机械的剪切应力,其分子结构的一部分被切断,因此粘度和粘度指数随时间而降低。即,在不降低剪切稳定性的情况下提高粘度指数不是容易的。

[0014] 如上所述,在润滑油组合物中,同时满足低粘度化、高粘度指数化、高剪切稳定性 3 个要件是困难的,至今未提出这种方案。

[0015] 本发明鉴于上述情况而完成,目的在于提供一种低粘度且粘度指数极高、进一步剪切稳定性优异的润滑油组合物以及使用该润滑油组合物的汽车用变速箱油。

[0016] 用于解决问题的手段

[0017] 本发明人为了达成上述目的,经过专心研究,结果发现:通过在将具有醚键的特

定的低粘度合成油和特定的高粘度合成油混合而成的基础油中混合重均分子量 (Mw) 为 50000 以下的聚甲基丙烯酸酯,可以有效地达成上述目的。本发明是基于这样的见解而完成的。

[0018] 即,本发明如下所述。

[0019] 1. 一种润滑油组合物,其特征在于,含有下述的 (A) ~ (C) 成分;

[0020] (A) 低粘度合成油,是分子中具有醚键的 40℃时的运动粘度不足 10mm<sup>2</sup>/s 的化合物,构成该化合物的氧原子数及碳原子数的比 (O/C 比) 与所述化合物在 40℃时的运动粘度 (mm<sup>2</sup>/s) 满足下述式 (1);

[0021] 40℃时的运动粘度 ≤ 12 - ((O/C 比) × 30) · · · · (1)

[0022] (B) 高粘度合成油,是 100℃时的运动粘度在 40mm<sup>2</sup>/s 以上的烃系合成油,是选自 α - 烯烃低聚物、α - 烯烃低聚物的氢化物及乙烯 - 丙烯共聚低聚物中的一种或两种以上;

[0023] (C) 重均分子量 50000 以下的聚甲基丙烯酸酯。

[0024] 2. 如上述 1 所述的润滑油组合物,所述 (A) 成分是选自下述 (a-1) ~ (a-3) 中的一种或两种以上的化合物,

[0025] (a-1) 二 (或三) 乙二醇的二烷基醚 (其中,二烷基醚的两个烷基相同或不同);

[0026] (a-2) 一端的末端为烷基醚、另一端的末端为烷基酯的二 (或三) 乙二醇;

[0027] (a-3) 饱和或不饱和脂肪酸的烷氧基烷基酯。

[0028] 3. 如上述 1 或 2 所述的润滑油组合物,所述 (B) 成分是 α - 烯烃低聚物和 / 或 α - 烯烃低聚物的氢化物,所述 α - 烯烃低聚物和 / 或 α - 烯烃低聚物的氢化物在 100℃时的运动粘度为 100 ~ 1000mm<sup>2</sup>/s。

[0029] 4. 如上述 1 ~ 3 中任意一项所述的润滑油组合物,所述 (B) 成分是使用茂金属催化剂而获得的 α - 烯烃低聚物和 / 或该 α - 烯烃低聚物的氢化物。

[0030] 5. 如上述 1 ~ 4 中任意一项所述的润滑油组合物,所述 (A) 成分、(B) 成分以及 (C) 成分的合计中,(C) 成分所占的比例为 15 质量%以下。

[0031] 6. 如上述 1 ~ 5 中任意一项所述的润滑油组合物,所述 (A) 成分、(B) 成分以及 (C) 成分的合计中,(A) 成分所占的比例为 5 ~ 80 质量%, (B) 成分所占的比例为 10 ~ 80 质量%。

[0032] 7. 如上述 1 ~ 6 中任意一项所述的润滑油组合物,所述润滑剂组合物在 100℃的运动粘度为 3mm<sup>2</sup>/s 以上。

[0033] 8. 如上述 1 ~ 7 中任意一项所述的润滑油组合物,所述润滑剂组合物的粘度指数为 250 以上。

[0034] 9. 如上述 1 ~ 8 中任意一项所述的润滑油组合物,其进一步含有 (D) 选自抗氧化剂、极压添加剂或抗磨剂、分散剂及金属系清净剂中的一种或两种以上的润滑油添加剂。

[0035] 10. 汽车用变速箱油,其由上述 1 ~ 9 中任意一项所述的润滑油组合物构成。

[0036] 发明的效果

[0037] 根据本发明,可以提供一种低粘度且粘度指数极高、进一步具有优异的剪切稳定性的润滑油组合物,该润滑油组合物的节能性、省燃耗性优异。这种润滑油组合物尤其可以适宜地用作汽车用变速箱油。

## 具体实施方式

[0038] 本发明的润滑油组合物含有 (A) 低粘度合成油、(B) 高粘度合成油以及 (C) 重均分子量 50000 以下的聚甲基丙烯酸酯。

[0039] (A 成分) 低粘度合成油

[0040] 作为本发明的 A 成分的低粘度合成油必须是分子中具有醚键的化合物。对于该分子中具有醚键的化合物,只要在分子中至少具有一个醚键即可,也可以具有两个或两个以上。分子中的优选的醚键的个数是 1~6,更优选是 1~4,进一步优选是 3~4。

[0041] 此外,本发明的分子中具有醚键的化合物进一步也可以具有其以外的键,例如可以具有酯键。具有酯键的化合物从能够提高燃点来说是适宜的。

[0042] 上述 A 成分的低粘度合成油必须是 40℃ 时的运动粘度不足 10mm<sup>2</sup>/s 的化合物。在润滑油组合物中, A 成分起到降低组合物的运动粘度、达成节能、省燃耗的作用。因此,优选 40℃ 时的运动粘度在 9mm<sup>2</sup>/s 以下,更优选 8mm<sup>2</sup>/s 以下,进一步优选 5mm<sup>2</sup>/s 以下,最优选 2mm<sup>2</sup>/s 以下。

[0043] 另, A 成分在 40℃ 时的运动粘度的下限无特别限制,基于防止润滑油组合物的蒸发损失等的观点,优选 1mm<sup>2</sup>/s 以上,更优选 1.5mm<sup>2</sup>/s 以上。

[0044] 作为上述 A 成分分子中具有醚键的化合物,必须是构成该化合物的氧原子数及碳原子数的比 (O/C 比) 与上述化合物在 40℃ 时的运动粘度 (mm<sup>2</sup>/s) 满足下述式 (1) 的低粘度合成油。

[0045] 40℃ 时的运动粘度  $\leq 12 - ((O/C \text{ 比}) \times 30) \cdots (1)$

[0046] 具有醚键的化合物的氧原子数相对地比碳原子数更多时,有分子的极性增高、粘度指数提高的趋势,但另一方面有溶解性恶化的趋势。

[0047] 若化合物是调整 O/C 比以使其满足上述式 (1) 的具有醚键的化合物,则可以显示出良好的溶解性,同时为低粘度,可以使粘度指数良好。另,为了使该效果更良好,优选使上述式 (1) 的右边的上限值为 8.5。

[0048] 作为本发明中使用的 A 成分,可以使用满足上述要件的物质的一种或两种以上。但基于容易入手方面,作为 A 成分,在这样的物质之中优选使用下述 (a-1)~(a-3) 所示的化合物的一种或两种以上。

[0049] (a-1) 二(或三)乙二醇的二烷基醚(其中,二烷基醚的两个烷基相同或不同)

[0050] (a-2) 一端的末端为烷基醚、另一端的末端为烷基酯的二(或三)乙二醇

[0051] (a-3) 饱和或不饱和脂肪酸的烷氧基烷基酯

[0052] 对于上述 (a-1)~(a-3) 的化合物中的烷基醚、烷基酯及烷氧基烷基酯以及脂肪酸的碳原子数,只要选定至满足各自的化合物在 40℃ 时的运动粘度的规定及上述式 (1) 即可。

[0053] 例如,作为烷基醚,可列举乙醚、丙醚、丁醚、己醚、己基丁基醚等,此外,作为它们的醚基,可列举单醚、二醚、三醚等。其中,优选二丁醚。作为烷基酯,可列举癸酸酯、辛酸酯、壬酸酯等,其中,优选辛酸酯。作为饱和或不饱和脂肪酸的烷氧基烷基酯,可列举棕榈油酸丁氧基乙酯、油酸丁氧基乙酯、反油酸丁氧基乙酯等,其中优选油酸丁氧基乙酯。

[0054] 此外,从更加提高粘度指数的观点,上述 (a-1)~(a-3) 成分中优选 (a-1) 成分。此外, A 成分中 (a-1) 成分所占的比例优选 40 质量% 以上,更优选 80 质量% 以上,进一步

优选 95 质量%以上。

[0055] A 成分的含量,以 A 成分、B 成分以及 C 成分的总量为基准,下限通常为 5 质量%以上,优选 20 质量%以上,更优选 30 质量%以上,进一步优选 40 质量%以上,另外上限优选 80 质量%以下,更优选 70 质量%以下,进一步优选 60 质量%以下。此外,通过使 A 成分的含量为 80 质量%以下,可以获得溶解性良好且稳定的组合物。

[0056] 此外, A 成分的低粘度合成油的 100℃时的运动粘度,下限优选为 0.5mm<sup>2</sup>/s 以上,更优选 0.7mm<sup>2</sup>/s 以上,上限优选为 3.0mm<sup>2</sup>/s 以下,更优选 2.0mm<sup>2</sup>/s 以下,进一步优选 1.5mm<sup>2</sup>/s 以下。通过设 A 成分的 100℃运动粘度为该范围,可以容易谋求兼具高粘度指数化和低粘度化。

[0057] (B 成分)高粘度合成油)

[0058] 本发明中,作为 B 成分,使用 100℃时的运动粘度在 40mm<sup>2</sup>/s 以上的烃系合成油。

[0059] 100℃时的运动粘度不足 40mm<sup>2</sup>/s 时,得不到具有充分的粘度指数的润滑组合物。因此, B 成分的 100℃时的运动粘度优选 50mm<sup>2</sup>/s 以上,更优选 80mm<sup>2</sup>/s 以上,进一步优选 100mm<sup>2</sup>/s 以上。

[0060] 此外,对于 100℃时的运动粘度的上限无特别限制,但出于防止剪切稳定性降低的观点,优选 1000mm<sup>2</sup>/s 以下,更优选 500mm<sup>2</sup>/s 以下,进一步优选 350mm<sup>2</sup>/s 以下。

[0061] 本发明中,作为具有上述运动粘度的烃系高粘度合成油(B 成分),可以使用选自  $\alpha$ -烯烃低聚物、 $\alpha$ -烯烃低聚物的氢化物及乙烯-丙烯共聚低聚物中的一种或两种以上。其中,基于抑制低温时的粘度上升的观点,较为合适的有  $\alpha$ -烯烃低聚物和/或  $\alpha$ -烯烃低聚物的氢化物。

[0062] 作为  $\alpha$ -烯烃低聚物或  $\alpha$ -烯烃低聚物的氢化物的原料,均可以是直链状或具有支链的物质,可以将从 1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯中选择的碳原子数 8~12 的  $\alpha$ -烯烃一种单独使用或两种以上组合使用。

[0063] 其中,作为原料,适宜使用采用 1-癸烯而得的  $\alpha$ -烯烃低聚物和/或该  $\alpha$ -烯烃低聚物的氢化物。

[0064] 在  $\alpha$ -烯烃的聚合中使用的催化剂可以使用各种催化剂。例如,可列举茂金属催化剂及三氟化硼(BF<sub>3</sub>)或齐格勒催化剂等所谓的非茂金属催化剂。

[0065] 其中,基于粘度指数高等方面,使用茂金属催化剂获得的  $\alpha$ -烯烃低聚物及其进一步氢化而得的氢化  $\alpha$ -烯烃低聚物更优选。

[0066] 作为茂金属催化剂,可以将具有含周期表第 4 族元素的共轭碳五元环的络合物、即茂金属络合物与含氧有机铝化合物组合使用。

[0067] 作为茂金属络合物中的周期表第 4 族元素,使用钛、锆以及钪,特别优选锆。此外,具有共轭碳五元环的络合物,一般使用具有取代或无取代的环戊二烯基配体的络合物。

[0068] 作为合适的茂金属络合物的例子,可列举二(正十八烷基环戊二烯基)二氯化锆、二(三甲基甲硅烷基环戊二烯基)二氯化锆、二(四氢茛基)二氯化锆、二[(叔丁基二甲基甲硅烷基)环戊二烯基]二氯化锆、二(二叔丁基环戊二烯基)二氯化锆、(亚乙基-二茛基)二氯化锆、二环戊二烯基二氯化锆、亚乙基二(四氢茛基)二氯化锆及二[3,3(2-甲基-苯并茛基)]二甲基硅烷二基二氯化锆等。这些可以单独使用一种,也可以两种以上组合使用。

[0069] 另一方面,作为上述含氧有机铝化合物,例如可列举甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、异丁基铝氧烷等。这些可以一种单独使用,也可以两种以上组合使用。

[0070] 对可以作为B成分使用的乙烯-丙烯共聚低聚物没有特别限制,通常使用乙烯含量为10~90摩尔%、优选20~80摩尔%的共聚物。这样的共聚低聚物,粘度指数高,且剪切稳定性也良好。

[0071] 以A成分、B成分以及C成分的总量为基准,B成分的含量的下限优选10质量%以上,更优选20质量%以上,进一步优选30质量%以上,此外上限优选80质量%以下,更优选60质量%以下,进一步优选50质量%以下。通过设B成分的含量在10质量%以上,可以容易地使润滑油组合物的粘度指数增高。此外,通过设B成分的含量在80质量%以下时,可以获得溶解性良好且稳定的组合物。

[0072] A成分的含量与B成分的含量的比([A成分的含量]/[B成分的含量])优选1.3~3.0,更优选1.6~2.0。

[0073] ((C成分)重均分子量50000以下的聚甲基丙烯酸酯)

[0074] 本发明中,作为C成分,使用重均分子量50000以下的聚甲基丙烯酸酯。通过在上述A成分和B成分外再使用C成分,能够获得低粘度且粘度指数极高、进一步具有优异的剪切稳定性的润滑油组合物。

[0075] 另一方面,使用重均分子量超过50000的聚甲基丙烯酸酯时,虽然能够提高粘度指数,但是不能使剪切稳定性良好。此外,使用一般的烯烃共聚物作为粘度指数改进剂时,不能得到粘度指数的充分的改善。

[0076] 聚甲基丙烯酸酯的重均分子量优选50000以下,更优选40000以下。

[0077] 另外,重均分子量例如可以利用尺寸排阻色谱法测定。作为采用该方法的仪器,可以列举岛津制作所制造的Prominence GPC system等。

[0078] 以A成分、B成分以及C成分的总量为基准,C成分的含量的上限优选15质量%以下,更优选10质量%以下,进一步优选8质量%以下,此外下限优选0.1质量%以上,更0.5质量%以上,进一步优选2质量%以上。通过设C成分的含量为15质量%以下,可以容易地使润滑油组合物的剪切稳定性变良好的同时,容易使润滑油组合物变低粘度。另外,通过设C成分的含量为0.1质量%以上,容易使粘度指数变高。

[0079] A成分、B成分以及C成分的总量优选为润滑油组合物中的70质量%以上,更优选80质量%以上,进一步优选90质量%以上。

[0080] ((D成分)润滑油添加剂)

[0081] 本发明的润滑油组合物中,可以在含有A成分、B成分以及C成分的组合物中进一步混合作为D成分的润滑油添加剂。

[0082] 作为(D)成分的润滑油添加剂,可列举(d-1)抗氧化剂、(d-2)极压添加剂或抗磨剂、(d-3)分散剂及(d-4)金属系清净剂以及(d-5)其他润滑油添加剂等,优选混合从中选出的一种或两种以上的润滑油添加剂。

[0083] 作为(d-1)的抗氧化剂,可列举胺系抗氧化剂、苯酚系抗氧化剂及硫系抗氧化剂。

[0084] 作为胺系抗氧化剂,可列举例如4,4'-二丁基二苯胺、4,4'-二辛基二苯胺、4,4'-二壬基二苯胺等二烷基(烷基的碳原子数1~20)二苯胺、苯基- $\alpha$ -萘胺、辛基苯基- $\alpha$ -萘胺、壬基苯基- $\alpha$ -萘胺等的萘胺等。

[0085] 作为苯酚系抗氧化剂,可列举例如 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚等单苯酚系抗氧化剂、4,4'-亚甲基二(2,6-二叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基二(4-乙基-6-叔丁基苯酚)等二苯酚系抗氧化剂。

[0086] 作为硫系抗氧化剂,可列举例如吩噻嗪、季戊四醇-四-(3-月桂基硫代丙酸酯)、二(3,5-叔丁基-4-羟基苯基)硫醚、硫代二亚乙基二(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基))丙酸酯、2,6-二叔丁基-4-(4,6-二(辛基硫代)-1,3,5-三嗪-2-甲基氨基)苯酚等。

[0087] 这些抗氧化剂可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。此外,其混合量以润滑油组合物总量为基准,通常在 0.01 ~ 10 质量%、优选 0.03 ~ 5 质量%的范围选定。

[0088] 作为上述 (d-2) 的极压添加剂或抗磨剂,可列举硫系极压添加剂、磷系抗磨剂、S-P 系极压添加剂、烃基二硫代磷酸锌及噻唑系极压添加剂。

[0089] 作为硫系极压添加剂,可列举硫化油脂、硫化脂肪酸、硫化酯、硫化烯烃、二烷基多硫化物、噻二唑化合物、烷基硫代氨基甲酰基化合物、硫代氨基甲酸酯化合物、硫代萘烃化合物、二烷基硫代二丙酸酯化合物等。

[0090] 作为磷系抗磨剂,可列举磷酸酯、酸性磷酸酯、亚磷酸酯、酸性亚磷酸酯等磷酸酯类、这些磷酸酯类的胺盐。

[0091] 作为 S-P 系极压添加剂,可以是像硫代磷酸三苯酯、三硫代亚磷酸十二烷基酯等硫代磷酸酯那样在 1 个化合物中含有硫和磷的化合物,也可以混合硫系极压添加剂和磷系极压添加剂使用。混合硫系极压添加剂和磷系极压添加剂时,硫系极压添加剂和磷系极压添加剂分别使用上述硫系极压添加剂及磷系抗磨剂中例示的化合物即可。

[0092] 此外,作为二烷基二硫代磷酸锌 (ZnDTP),烃基可以是碳原子数 1 ~ 24 的直链状或支链状烷基、碳原子数 3 ~ 24 的直链状或支链状烯基、碳原子数 5 ~ 13 的环烷基或者直链状或支链状烷基环烷基、碳原子数 6 ~ 18 的芳基或者直链状或支链状烷基芳基、及碳原子数 7 ~ 19 的芳基烷基等中的任意物质。此外,烷基或烯基可以是伯、仲及叔的任意物质。

[0093] 作为噻二唑化合物,可列举例如 2,5-二(正己基二硫代)-1,3,4-噻二唑、2,5-二(正辛基二硫代)-1,3,4-噻二唑、2,5-二(正壬基二硫代)-1,3,4-噻二唑、2,5-二(1,1,3,3-四甲基丁基二硫代)-1,3,4-噻二唑、3,5-二(正己基二硫代)-1,2,4-噻二唑、3,6-二(正辛基二硫代)-1,2,4-噻二唑、3,5-二(正壬基二硫代)-1,2,4-噻二唑、3,5-二(1,1,3,3-四甲基丁基二硫代)-1,2,4-噻二唑、4,5-二(正辛基二硫代)-1,2,3-噻二唑、4,5-二(正壬基二硫代)-1,2,3-噻二唑、4,5-二(1,1,3,3-四甲基丁基二硫代)-1,2,3-噻二唑等。

[0094] 这些极压添加剂或抗磨剂可以单独使用一种或两种以上组合使用。此外,其混合量以润滑油组合物总量为基准,通常在 0.01 ~ 10 质量%、优选 0.05 ~ 5 质量%的范围中选定。

[0095] 作为 (d-3) 的分散剂,可列举酰亚胺系分散剂、酰胺系分散剂及酯系分散剂。

[0096] 具体地,可列举例如平均分子量 1000 ~ 3500 的烯基取代烯基琥珀酰亚胺及其硼化合物苄胺、烷基多胺、烯基琥珀酸酯等。

[0097] 这些分散剂可以单独使用一种或两种以上组合使用。此外,其混合量以润滑油组合物总量为基准,通常在 0.05 ~ 10 质量%、优选 0.1 ~ 5 质量%的范围中选定。

[0098] 作为 (d-4) 的金属系清净剂,可列举 Ca、Mg、Ba 等碱土类金属磺酸盐、碱土类金属

酚盐、碱土类金属水杨酸盐、碱土类金属膦酸盐等。这些可以是中性、碱性、过碱性的任意物质。

[0099] 这些金属系清净剂可以单独使用一种或两种以上组合使用。其混合量以润滑油组合物总量为基准,通常在 0.05 ~ 30 质量%、优选 0.1 ~ 10 质量%的范围中选定。

[0100] 作为 (d-5) 的其他润滑油添加剂,可以列举消泡剂、金属减活剂、油性剂、防锈剂、防腐剂、降凝剂等。作为消泡剂,可以列举有机硅油和氟化硅油等。作为金属减活剂,可以列举 N-[N,N'-二烷基(碳原子数 3 ~ 12 的烷基)氨基甲基]三唑等的铜减活剂等。这些其他的润滑油添加剂的混合量,以润滑油组合物总量为基准,通常在 0.05 ~ 30 质量%、优选 0.1 ~ 10 质量%的范围中选定。

[0101] 本发明中的润滑油添加剂的总混合量,相对于 A 成分、B 成分以及 C 成分的总量 100 质量份,优选 1 ~ 20 质量份,更优选 3 ~ 15 质量份,进一步优选 5 ~ 10 质量份。

[0102] (其它成分)

[0103] 本发明的润滑油组合物中,在不违背本发明的目的的范围,作为上述以外的成分可以混合润滑油基础油。

[0104] 作为上述润滑油基础油,可列举 100℃ 中的运动粘度在 10mm<sup>2</sup>/s 以下的矿物油及 α-烯烃低聚物、聚丁烯、多元醇酯等合成油。其混合量以润滑油组合物为基准,优选在 30 质量%以下,更优选 20 质量%以下,进一步优选 10 质量%以下。

[0105] (润滑油组合物)

[0106] 如上所述,本发明的润滑油组合物是含有 A 成分、B 成分及 C 成分为必须成分、并根据需要含有 D 成分及其它成分的组合物。

[0107] 润滑油组合物优选粘度指数在 250 以上,更优选 280 以上,进一步优选 300 以上,特别优选 310 以上。粘度指数在 250 以上时,在达成节能、省燃耗的同时,还易于在高温中于滑动部分形成油膜。

[0108] 此外,润滑油组合物优选剪切稳定性在 4.0% 以下,更优选 2.0% 以下,进一步优选 1.5% 以下。通过设剪切稳定性在 4.0% 以下,可以长时间维持润滑性能。此外,剪切稳定性为通过后述的实施例的 SONIC 试验测定得到的值。

[0109] 此外,对于本发明的润滑油组合物的运动粘度,并没有特别限制,根据润滑油组合物的用途或使用条件适当选择即可。例如,润滑油组合物为汽车用变速箱油时,优选 40℃ 时的运动粘度在 25mm<sup>2</sup>/s 以下,更优选 20mm<sup>2</sup>/s 以下,进一步优选 17mm<sup>2</sup>/s 以下,此外,100℃ 时的运动粘度优选 3mm<sup>2</sup>/s 以上,更优选 3.5mm<sup>2</sup>/s 以上,进一步优选 5.5mm<sup>2</sup>/s 以上。

[0110] 本发明的润滑油组合物可用于汽车用变速箱油、工业用轴承油、工业用齿轮油、汽车用齿轮油等。从低粘度且粘度指数极高、进一步具有优异的剪切稳定性方面,适合作为汽车用变速箱油使用。作为汽车用变速箱,可以列举手动变速箱、自动变速箱、无级变速箱(CVT),其中,本发明的润滑油组合物特别适合作为无级变速箱用。

[0111] 实施例

[0112] 接着,通过实施例对本发明进行进一步详细地说明,但本发明并不限于这样例子。此外,实施例中润滑油组合物的评价与测定如下所述地进行。

[0113] < 润滑油组合物的评价方法及测定方法 >

[0114] (1) 润滑油组合物的溶解性

[0115] 将由上述调制方法所得的润滑油组合物在室温下静置 8 小时后,目测观察该润滑油组合物的外观,确认有无不溶成分的析出。没有析出不溶成分、溶解性良好的情况记为“OK”;有析出不溶成分、溶解性不良的情况记为“NG”。

[0116] (2) 运动粘度

[0117] 按照 JIS K2283 进行测定。

[0118] (3) 粘度指数

[0119] 按照 JIS K2283 进行测定。

[0120] (4) 剪切稳定性 (SONIC 试验)

[0121] 对各实施例和比较例的新油 (30ml) 用 JASO M347-95 所规定的试验条件,对照射 1 小时超声波得到的物质 (超声波处理品),测定 100°C 的运动粘度。另一方面,对各实施例和比较例的新油 (未处理品),测定 100°C 的运动粘度。接着,比较超声波处理品和未处理品的运动粘度,算出 100°C 的运动粘度变化率 (减少率)。

[0122] (5) 燃点

[0123] 按照 JIS K 2265 (COC 法) 测定。

[0124] (实施例 1 ~ 10 及比较例 1 ~ 10)

[0125] 使用表 1 所示的材料,配制表 2 及表 3 所示组成的润滑油组合物,对其溶解性进行评价的同时,对其运动粘度、粘度指数、剪切稳定性以及燃点进行测定。评价方法和测定方法如下所示。此外,润滑油组合物的调制是通过将各材料在 60°C 下搅拌 30 分钟来进行的。

[0126] 另外,表 2 和表 3 的实施例及比较例中所使用的润滑油添加剂是第 1 表的添加剂的内容栏所示的化合物的套件 (パッケージ),均是同样的添加剂的套件。

[0127] 此外,表 1 ~ 表 3 中使用的原材料的标号如下所示。

[0128] ET : 具有醚键的化合物

[0129] ETS : 具有醚键和酯键的化合物

[0130] ES : 具有酯键的化合物

[0131] PAO :  $\alpha$  - 烯烃低聚物

[0132] HV-PAO : 高粘度  $\alpha$  - 烯烃低聚物

[0133] PMA : 聚甲基丙烯酸酯

[0134] [表 1]

[0135]

表1

原材料标号	内 容	C数	O数	O/C 原子比	运动粘度 40°C	运动粘度 100°C	粘度指数	式 (I) 右边值	是否满足 式 (I)
ET1	二乙二醇二丁酯	13	3	0.231	1.84	0.85	-	5.1	○
ET2	二乙二醇己基二酯	14	3	0.214	2.39	1.07	-	5.6	○
ET3	三乙二醇二丁酯	14	4	0.286	2.67	1.16	-	3.4	○
ETS1	油酸丁氧基乙醇	24	3	0.125	7.51	2.54	187	8.3	○
ETS2	三乙二醇正辛酸二酯	22	8	0.273	8.92	2.72	158	3.8	x
ETS3	三乙二醇单丁酯正辛酸酯	16	5	0.278	5.17	1.86	-	3.7	x
ETS4	二乙二醇正癸酸二酯	24	5	0.208	10.00	2.94	158	5.8	x
ES1	癸二酸二丁酯				5.78	2.07	188		
ES2	壬二酸二乙酯				3.36	1.36	-		
ES3	癸二酸二-2-乙基己酯				11.50	3.20	152		
PAO	1-癸烯低聚物("Durasyn162", INEOS公司制)				5.29	1.70	-		
HV-PAO 1	"出光リニアレンPAO V-120", 出光兴产会社制				1370	129	199		
HV-PAO 2	"SpectraSyn Ultra 300", 埃克森美孚化工公司制				3274	318	253		
HV-PAO 3	"SpectraSyn Elite", 埃克森美孚化工公司制, 使用钨基金属催化剂				1705	156	206		
PMA1	聚甲基丙烯酸酯, 重均分子量 31000								
PMA2	聚甲基丙烯酸酯, 重均分子量 200000								
PMA3	聚甲基丙烯酸酯, 重均分子量 1600000								
PMA4	聚甲基丙烯酸酯, 重均分子量 420000								
CVT 添加剂	含有清净剂(磺酸钙等)、分散剂(琥珀酸亚胺等)、破压添加剂以及抗磨剂(硫化物、磷酸化合物、磷化磷化合物等)、消泡剂、稠化剂等的套件								

[0136] [表 2]

[0137]

表2

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10
各材料的 混合比例 (质量%)	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	30
	HV-PAO 2	-	-	-	-	23	26	-	-	-	-
HV-PAO 3	-	-	-	-	-	-	24	-	-	-	
低粘度 合成油	PMA1	7	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	PMA2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PMA3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PMA4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
高粘度 合成油	CYT 添加剂	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
	溶解性	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
粘度指数 改进剂	运动粘度 40°C [mm <sup>2</sup> /s]	15.6	15.9	16.1	16.0	9.6	14.5	11.9	11.9	16.0	16.7
	运动粘度 100°C [mm <sup>2</sup> /s]	5.1	5.2	5.1	5.0	3.7	5.2	4.0	4.1	5.1	5.2
	粘度指数 [—]	309	305	293	283	343	346	286	288	284	276
	剪切稳定性 (%)	0.9	0.5	0.6	0.6	3.2	3.9	0.9	0.6	0.6	0.6
	燃点 (°C)	126	132	140	146	123	121	125	128	150	162
润滑油添加剂	运动粘度 40°C [mm <sup>2</sup> /s]	15.6	15.9	16.1	16.0	9.6	14.5	11.9	11.9	16.0	16.7
	运动粘度 100°C [mm <sup>2</sup> /s]	5.1	5.2	5.1	5.0	3.7	5.2	4.0	4.1	5.1	5.2
组合物的 性能·性状	粘度指数	309	305	293	283	343	346	286	288	284	276
	剪切稳定性 (%)	0.9	0.5	0.6	0.6	3.2	3.9	0.9	0.6	0.6	0.6
燃点	燃点 (°C)	126	132	140	146	123	121	125	128	150	162

[0138] [表 3]

[0139]

表3

		比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8	比较例 9	比较例 10	
各材料的 混合比例 (质量%)	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	20	25.0	34.0	
	HV-PAO 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
HV-PAO 3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
粘度指数 改进剂	PMA1	7	7	7	-	-	-	-	-	-	-	
	PMA2	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	
	PMA3	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	
	PMA4	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	
润滑油添加剂	CVT添加剂	9	9	9	9	9	9	9	8.0	8.0	8.0	
	溶解性	NG	NG	NG	OK	OK	OK	OK	NG	NG	OK	
组合物的 性能·性状	运动粘度 40°C [mm <sup>2</sup> /s]	/										
	运动粘度 100°C [mm <sup>2</sup> /s]											
	粘度指数											
	剪切稳定性 (%)											
	燃点 (°C)											

[0140] 从表 2 和表 3 可知以下情况。

[0141] 本发明的润滑油组合物含有特定的低粘度合成油、高粘度合成油以及粘度指数改

进剂,因此40℃的运动粘度为17mm<sup>2</sup>/s以下,为低粘度,且粘度指数极高,进一步剪切稳定性也低至3.9%以下。此外,这些组合物的溶解性也良好,是稳定的组合物(实施例1~10)。

[0142] 此外,将实施例1和2的结果与实施例3和4的结果对比时,可以确认:作为低粘度合成油含有酯键的实施例3和4的组合物能够使燃点上升。

[0143] 而低粘度合成油是不满足式(1)的具有醚键的化合物的比较例1~3、低粘度合成油不是具有醚键的化合物的比较例8~10的组合物,没有获得稳定的组合物,40℃的运动粘度大,粘度指数小等,均不能实现本发明的目的。

[0144] 另外,不含聚甲基丙烯酸酯的比较例4的组合物粘度指数不充分,虽然含有聚甲基丙烯酸酯但重均分子量超过50000的比较例5~7的组合物,是剪切稳定性差的组合物。

[0145] 工业上的可利用性

[0146] 根据本发明,能够提供低粘度且粘度指数极高、进一步地剪切稳定性优异的润滑油组合物,该润滑油组合物的节能、省燃耗性优异。因此,可以作为以手动变速箱、自动变速箱、无级变速箱(CVT)等的汽车用变速箱油、工业用轴承油、工业用齿轮油、汽车用齿轮油为首的各种润滑油组合物有效地利用。