

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4028614号  
(P4028614)

(45) 発行日 平成19年12月26日(2007.12.26)

(24) 登録日 平成19年10月19日(2007.10.19)

(51) Int. Cl.		F I
<b>C 1 O M 163/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 O M 163/00
C 1 O M 129/10	(2006.01)	C 1 O M 129/10
C 1 O M 133/12	(2006.01)	C 1 O M 133/12
C 1 O M 133/16	(2006.01)	C 1 O M 133/16
C 1 O M 135/20	(2006.01)	C 1 O M 135/20

請求項の数 2 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平9-34317	(73) 特許権者	000108317 東燃ゼネラル石油株式会社
(22) 出願日	平成9年2月3日(1997.2.3)		東京都港区港南一丁目8番15号
(65) 公開番号	特開平10-219266	(74) 代理人	100087918 弁理士 久保田 耕平
(43) 公開日	平成10年8月18日(1998.8.18)	(72) 発明者	寒川 泰紀 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1号 東燃株式会社 総合研究所内
審査請求日	平成14年10月15日(2002.10.15)	(72) 発明者	島田 政吉 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1号 東燃株式会社 総合研究所内
		(72) 発明者	汐見 正明 東京都千代田区一ツ橋一丁目1番1号 東燃株式会社内

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】

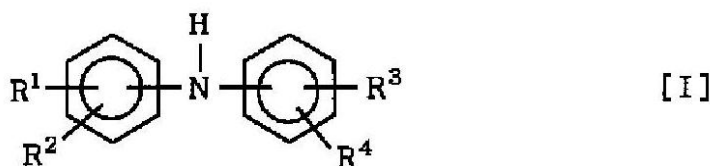
【請求項1】

潤滑油基油に対して、潤滑油組成物全重量基準で、

(A) 全塩基価 100 mg KOH / g ~ 195 mg KOH / g を有するカルシウムサリシレート 0.5重量% ~ 10重量%、

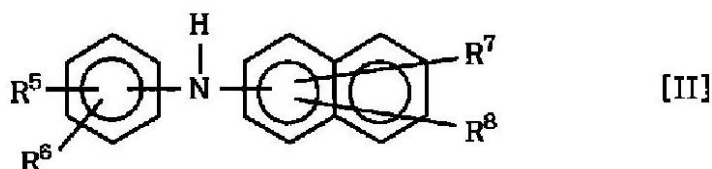
(B) 一般式 [ I ]

【化1】



一般式 [ II ]

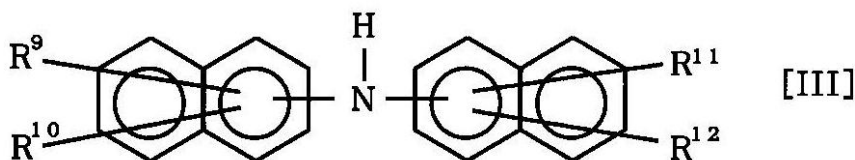
【化 2】



10

一般式 [ III ]

【化 3】

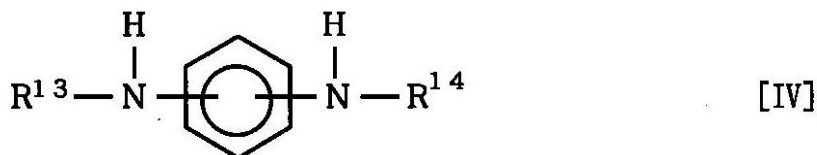


(上記一般式 [ I ]、[ II ] および [ III ] において、 $R^1 \sim R^{12}$  は、各々、水素原子または炭素数 1 ~ 18 の炭化水素基であり、互いに同一でも異なるものでもよい。)

20

および一般式 [ IV ]

【化 4】



30

(上記一般式 [ IV ] において、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  は、各々、炭素数 1 ~ 18 の炭化水素基であり、互いに同一でもまたは異なるものでもよい。)

で表されるアミン系化合物からなる群より選択される少なくとも二種以上の化合物 (ただし、一般式 [ I ] で表されるアミン系化合物と一般式 [ II ] で表されるアミン系化合物とを必須成分として含有する。) からなる酸化防止剤 0.1 重量% ~ 10 重量%、

(C) 一般式 [ V ]

【化 5】

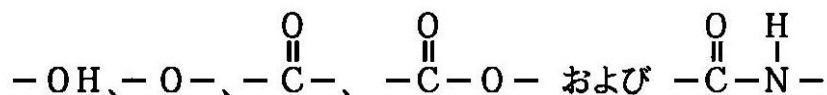


40

(上記一般式 [ V ] において、 $R^{15} \sim R^{17}$  は、各々、互いに同一でもまたは異なるものでもよく、水素原子、水酸基または炭素数 1 ~ 40 の炭化水素基であり、該炭化水素基は、直鎖状、分岐状または環状であって、二重結合を含有してもよく、その構造中に、

50

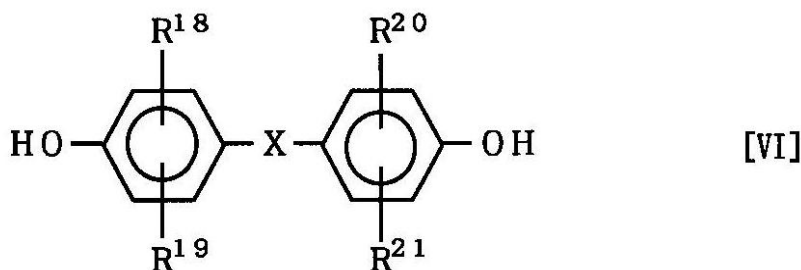
## 【化6】



からなる群より選択される少なくとも一種を含有したものでよい。) で表されるヒンダードフェノール系化合物からなる群より選択される少なくとも一種の化合物と

一般式 [VI]

## 【化7】

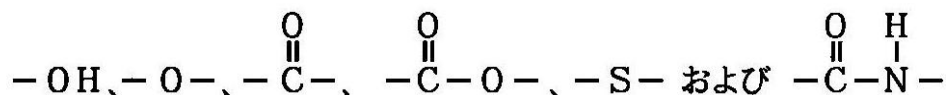


10

(上記一般式 [VI] において、 $R^{18} \sim R^{21}$  は、各々、互いに同一でもまたは異なるものでもよく、水素原子、水酸基または炭素数 1 ~ 40 の炭化水素基であり、該炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状または芳香環であって、二重結合を含有してもよく、その構造中に、

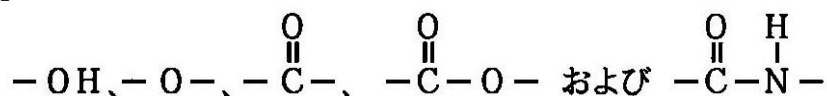
20

## 【化8】



からなる群より選択される少なくとも一種を含有してもよい。X は、-S- または -S- を含有する炭素数 1 ~ 45 の炭化水素基であり、該炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状または芳香環であって、二重結合を含有してもよく、その構造中に

## 【化9】



からなる群より選択される少なくとも一種を含有してもよい。) で表されるヒンダードフェノール系化合物からなる群より選択される少なくとも一種の化合物とからなる酸化防止剤 0.1 重量% ~ 10 重量%、

(D) ポリアルケニルコハク酸イミドおよび/またはホウ素含有ポリアルケニルコハク酸イミド 1 重量% ~ 10 重量% ならびに

(F) ジチオリン酸亜鉛 0.05 重量% ~ 5 重量%

を配合してなることを特徴とするガスエンジンヒートポンプ用潤滑油組成物(ただし、マグネシウムサリシレートまたはナトリウムサリシレートを含むガスエンジンヒートポンプ用潤滑油組成物を除く。)

40

## 【請求項2】

請求項1のガスエンジンヒートポンプ用潤滑油組成物にさらに、(E)成分として全塩基価 100 mg KOH/g ~ 300 mg KOH/g の金属フェネートを 0.1 重量% ~ 10 重量% 配合してなることを特徴とするガスエンジンヒートポンプ用潤滑油組成物(ただし、マグネシウムサリシレートまたはナトリウムサリシレートを含むガスエンジンヒートポンプ用潤滑油組成物を除く。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

50

【発明の属する技術分野】

本発明は、潤滑油組成物に関するものであり、詳しくは、清浄性、耐NOx酸化性および耐熱酸化性に優れ、長寿命化可能なガスエンジンヒートポンプ用エンジン油として好適な潤滑油組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ガスエンジンヒートポンプ（以下、GHPと略記する。）は、近年ガス冷房普及促進施策の一貫として研究開発が開始され、ガスエンジンヒートポンプエアコン等として実用化されている。しかしながら、装置の普及に伴い、保守点検作業が増大していることから、点検の簡素化や保守作業間隔の延長化等、メンテナンスの改善が重要課題となり、そして特にエンジン油の更油期間の延長がメンテナンス改善の鍵となっている。

10

【0003】

一方、GHP用エンジン油は、GHP装置の構造上および燃焼温度が高いことから、ブローパイガス中の濃度の高いNOxとの接触により急速に劣化されやすいという難点がある。従って、該GHP用エンジン油に対し、その品質として、特に

- (1) 耐NOx性能に優れていること、
- (2) 耐熱酸化性に優れていること および
- (3) 残渣を油中に分散できること、等が要求されている。

【0004】

しかしながら、従来提案されているGHP用エンジン油は上記の要求される品質すべてを満足するものではなく、耐NOx酸化性のほか耐熱酸化性がなお不十分であり、NOx劣化によるスラッジや堆積物が生成する。NOx劣化はNOxがエンジン油基油および添加剤を攻撃して反応性の強いラジカルを生成し、その後、NOx、酸素および熱により劣化が進行していくものと推定されている。生成したスラッジには、基油とNOxとの反応物（RONO<sub>2</sub>、R：炭化水素基）、添加剤とNOxとの反応物、基油の酸化劣化物（RCOOH、R：炭化水素基）およびエンジン油成分が含有しているが、これらがエンジン油に対し、粘度の上昇、酸価の上昇等をもたらし、潤滑性能を著しく阻害するため、このような影響を受けやすいGHP用エンジン油には高度の清浄性が要求されている。

20

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明は、このような事情のもとで、清浄性、耐NOx酸化性および耐熱酸化性のすべてに優れ、長寿命化を達成できるGHP用エンジン油として好適な潤滑油組成物を提供することを課題とする。

30

【0006】

【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者らは、上記の本発明の課題を解決するため、鋭意検討を重ねた結果、特定の全塩基価を有する金属サリシレート、特定のアミン系化合物、ヒンダードフェノール系化合物ならびにポリアルケニルコハク酸イミドおよび/またはそのホウ素含有ポリアルケニルコハク酸イミドを必須成分として特定の組合せおよび配合量で用いることにより、清浄性、耐NOx酸化性および耐熱酸化性のすべてに優れ、長寿命化を達成した潤滑油組成物、特にGHP用エンジン油が得られることを見だし、これらの知見に基いて本発明の完成に到達した。

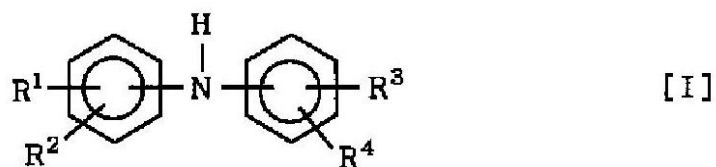
40

【0007】

すなわち、本発明は、潤滑油基油に対して、潤滑油組成物全重量基準で、

- (A) 全塩基価 100 mg KOH / g ~ 195 mg KOH / g を有するカルシウムサリシレート 0.5重量% ~ 10重量%、
- (B) 一般式 [ I ]

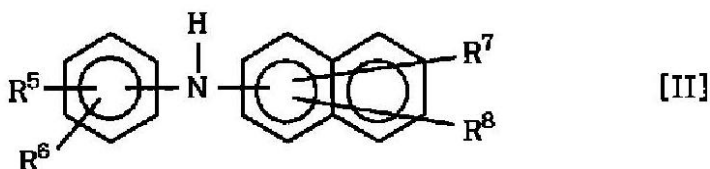
【化1】



一般式 [ II ]

【化 2】

10



一般式 [ III ]

【化 3】

20

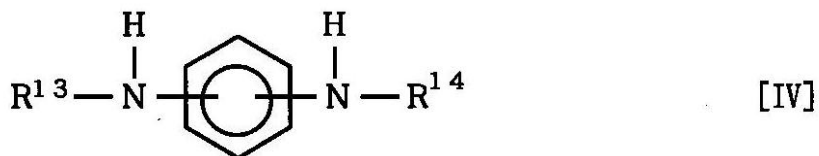


(上記一般式 [ I ]、[ II ] および [ III ] において、 $R^1 \sim R^{12}$  は、各々、水素原子または炭素数 1 ~ 18 の炭化水素基であり、互いに同一でも異なるものでもよい。)

30

および一般式 [ IV ]

【化 4】



40

(上記一般式 [ IV ] において、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  は、各々、炭素数 1 ~ 18 の炭化水素基であり、互いに同一でもまたは異なるものでもよい。)

で表されるアミン系化合物からなる群より選択される少なくとも二種以上の化合物 (ただし、一般式 [ I ] で表されるアミン系化合物と一般式 [ II ] で表されるアミン系化合物とを必須成分として含有する。) からなる酸化防止剤 0.1 重量% ~ 10 重量%、

(C) 一般式 [ V ]

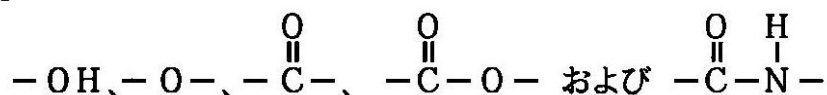
【化 5】



(上記一般式 [V] において、 $R^{15} \sim R^{17}$  は、各々、互いに同一でもまたは異なるものでもよく、水素原子、水酸基または炭素数 1 ~ 40 の炭化水素基であり、該炭化水素基は、直鎖状、分岐状または環状であって、二重結合を含有してもよく、その構造中に、

10

【化 6】

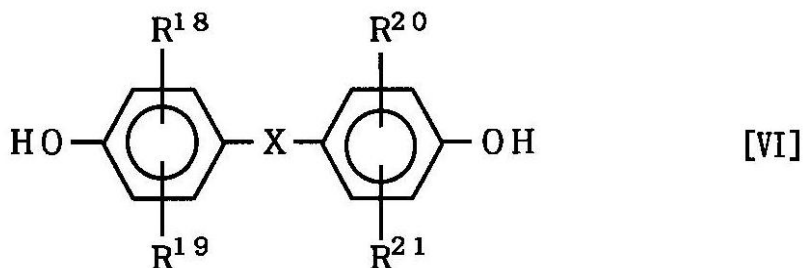


からなる群より選択される少なくとも一種を含有したものでよい。) で表されるヒンダードフェノール系化合物からなる群より選択される少なくとも一種の化合物と

一般式 [VI]

20

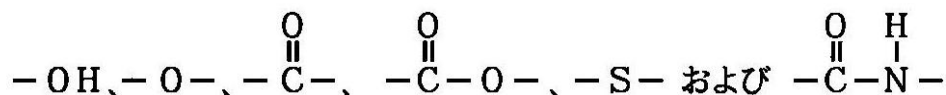
【化 7】



(上記一般式 [VI] において、 $R^{18} \sim R^{21}$  は、各々、互いに同一でもまたは異なるものでもよく、水素原子、水酸基または炭素数 1 ~ 40 の炭化水素基であり、該炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状または芳香環であって、二重結合を含有してもよく、その構造中に、

30

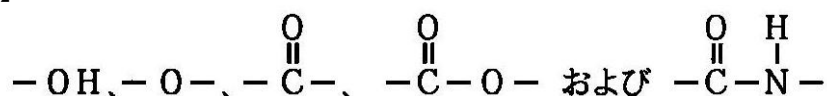
【化 8】



からなる群より選択される少なくとも一種を含有してもよい。X は、-S- または -S- を含有する炭素数 1 ~ 45 の炭化水素基であり、該炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状または芳香環であって、二重結合を含有してもよく、その構造中に

40

【化 9】



からなる群より選択される少なくとも一種を含有してもよい。) で表されるヒンダードフェノール系化合物からなる群より選択される少なくとも一種の化合物とからなる酸化防止剤 0.1 重量% ~ 10 重量%

(D) ポリアルケニルコハク酸イミドおよび/またはホウ素含有ポリアルケニルコハク酸イミド 1 重量% ~ 10 重量% ならびに

50

(F) ジチオリン酸亜鉛 0.05重量% ~ 5重量%

を配合してなることを特徴とするガスエンジンヒートポンプ用潤滑油組成物(ただし、マグネシウムサリシレートまたはナトリウムサリシレートを含むガスエンジンヒートポンプ用潤滑油組成物を除く。)

を配合してなることを特徴とする潤滑油組成物に関するものである。

【0008】

また、本発明は、上記(A)~(D)および(F)の成分に(E)成分として全塩基価100mg KOH/g ~ 300mg KOH/gの金属フェネートを0.1重量% ~ 10重量%配合してなることを特徴とする潤滑油組成物に関するものである。

【0009】

さらに、本発明によれば、上記(A)~(D)および(F)成分または上記(A)~(D)および(F)、(E)成分を配合してなる潤滑油組成物であって、該潤滑油組成物の全塩基価が1mg KOH/g ~ 20mg KOH/gである潤滑油組成物が提供される。

【0010】

本発明の好ましい実施の態様としては、

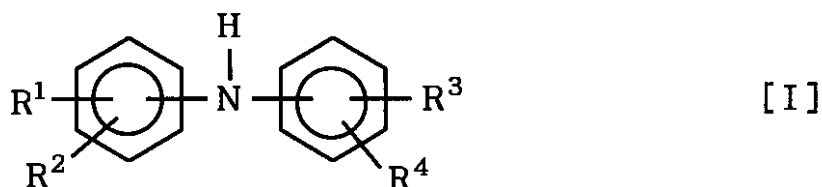
(1)潤滑油基油に対して、潤滑油組成物全重量基準で、

(A)全塩基価100mg KOH/g ~ 195mg KOH/gを有する金属サリシレート0.5重量% ~ 10重量%、

(B)一般式[I]

【0011】

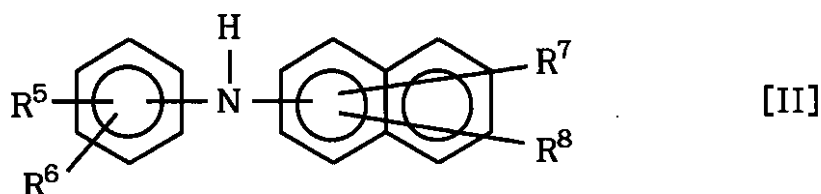
【化10】



一般式[II]

【0012】

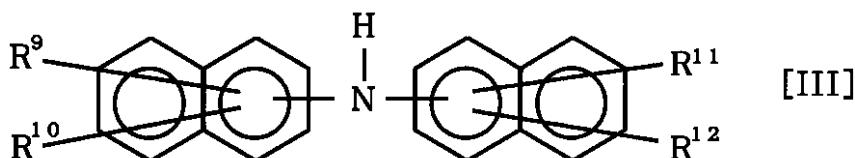
【化11】



一般式[III]

【0013】

【化12】



(上記一般式[I]、[II]および[III]において、R<sup>1</sup> ~ R<sup>12</sup>は、各々、水素原子または炭素数1 ~ 18の炭化水素基であり、互いに同一でもまたは異なるものでもよい

10

20

30

40

50

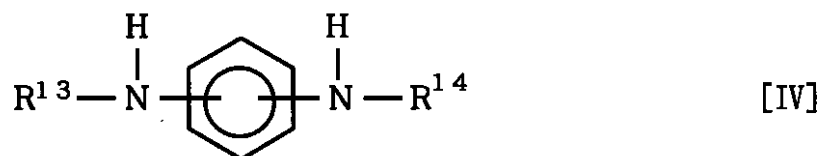
。)

および

一般式 [ I V ]

【 0 0 1 4 】

【 化 1 3 】



10

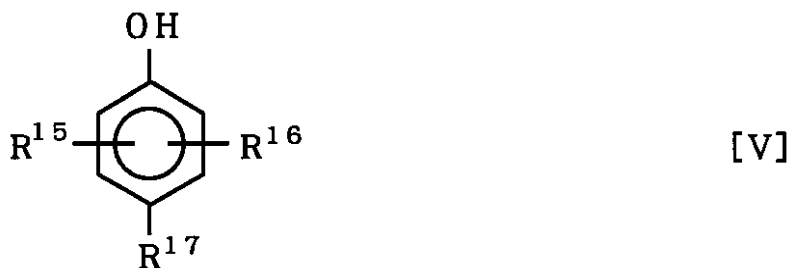
(上記一般式 [ I V ]において、 $\text{R}^{13}$ および $\text{R}^{14}$ は、各々、炭素数 1 ~ 18 の炭化水素基であり、互いに同一でもまたは異なるものでもよい。)

で表されるアミン系化合物からなる群より選択される少なくとも二種以上の化合物(ただし、一般式 [ I ]で表されるアミン系化合物と一般式 [ II ]で表されるアミン系化合物とを必須成分として含有する。)からなる酸化防止剤 0.1重量% ~ 10重量%、

(C)一般式 [ V ]

【 0 0 1 5 】

【 化 1 4 】

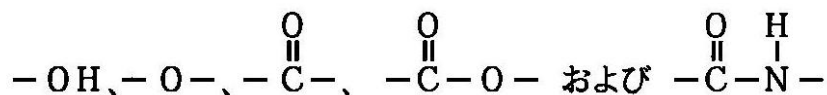


20

(上記一般式 [ V ]において、 $\text{R}^{15}$  ~  $\text{R}^{17}$ は、各々、互いに同一でもまたは異なるものでもよく、水素原子、水酸基または炭素数 1 ~ 40 の炭化水素基であり、該炭化水素基は直鎖状、分岐状、環状または芳香環であって、二重結合を含有してもよく、その構造中に、

【 0 0 1 6 】

【 化 1 5 】



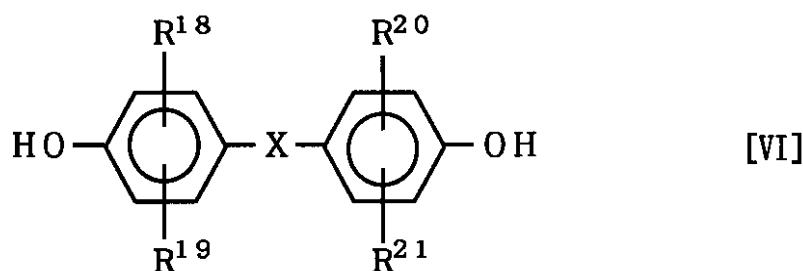
からなる群より選択される少なくとも一種を含有してもよい。)

で表されるヒンダードフェノール系化合物からなる群より選択される少なくとも一種の化合物と

一般式 [ V I ]

【 0 0 1 7 】

【 化 1 6 】



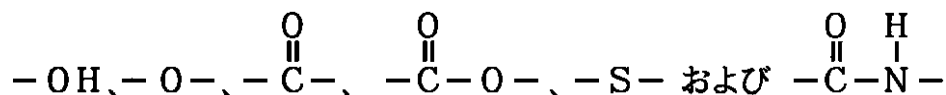
40

50

(上記一般式 [ V I ] において、 $R^{18} \sim R^{21}$  は、各々、互いに同一でもまたは異なるものでもよく、水素原子、水酸基または炭素数 1 ~ 40 の炭化水素基であり、該炭化水素基は直鎖状、分岐状、環状または芳香環であって、二重結合を含有してもよく、その構造中に

【 0 0 1 8 】

【 化 1 7 】

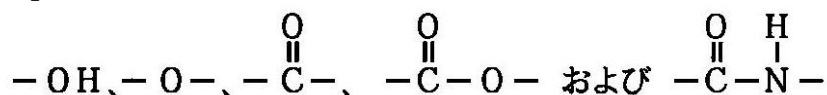


からなる群より選択される少なくとも一種を含有してもよく、X は - S - または - S - を含有する炭素数 1 ~ 45 の炭化水素基であり、該炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状または芳香環であって、二重結合を含有してもよく、その構造中に

10

【 0 0 1 9 】

【 化 1 8 】



からなる群より選択される少なくとも一種を含有してもよい。) )

で表されるフェノール系化合物からなる群より選択される少なくとも一種の酸化防止剤 0.1 重量% ~ 10 重量%、

( D ) ポリアルケニルコハク酸イミドおよび / またはそのホウ素含有ポリアルケニルコハク酸イミド 1 重量% ~ 10 重量% ならびに

20

( F ) ジチオリン酸亜鉛 0.05 重量% ~ 5 重量%

を配合してなる潤滑油組成物であって、該潤滑油組成物の全塩基価が 1 mg KOH / g ~ 20 mg KOH / g である潤滑油組成物、

(2) 潤滑油基油に対して、潤滑油組成物全重量基準で、

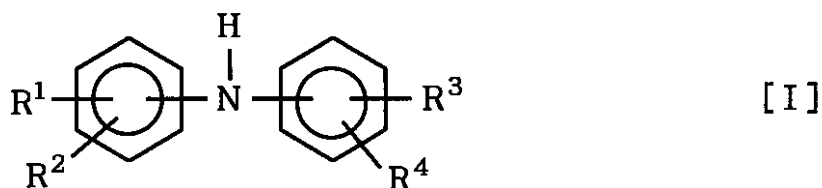
( A ) 全塩基価 100 mg KOH / g ~ 195 mg KOH / g を有する金属サリシレート 0.5 重量% ~ 10 重量%、

( B ) 一般式 [ I ]

【 0 0 2 0 】

【 化 1 9 】

30

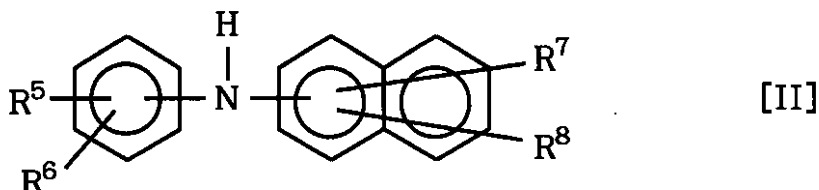


一般式 [ I I ]

【 0 0 2 1 】

【 化 2 0 】

40

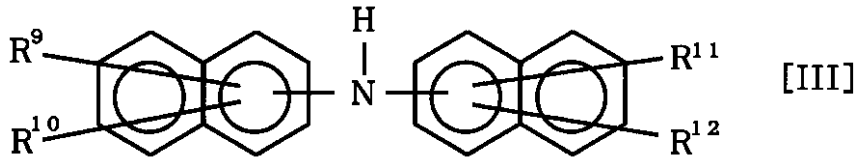


一般式 [ I I I ]

【 0 0 2 2 】

【 化 2 1 】

50



(上記一般式 [ I ]、[ I I ] および [ I I I ] において、 $R^1 \sim R^{12}$  は、各々、水素原子または炭素数 1 ~ 18 の炭化水素基であり、互いに同一でもまたは異なるものでもよい。)

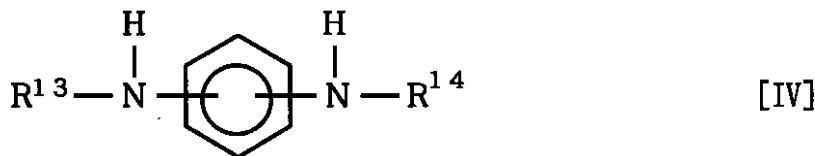
10

および

一般式 [ I V ]

【 0 0 2 3 】

【 化 2 2 】



20

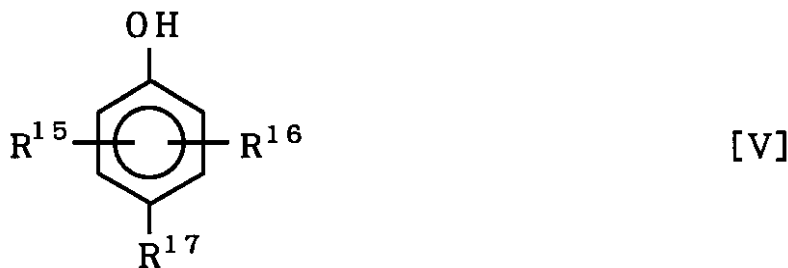
(上記一般式 [ I V ] において、 $R^{13}$  および  $R^{14}$  は、各々、炭素数 1 ~ 18 の炭化水素基であり、互いに同一でもまたは異なるものでもよい。)

で表されるアミン系化合物からなる群より選択される少なくとも二種以上の化合物(ただし、一般式 [ I ] で表されるアミン系化合物と一般式 [ II ] で表されるアミン系化合物とを必須成分として含有する。)からなる酸化防止剤 0.1 重量% ~ 10 重量%、

(C) 一般式 [ V ]

【 0 0 2 4 】

【 化 2 3 】



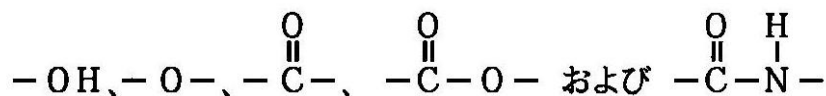
30

(上記一般式 [ V ] において、 $R^{15} \sim R^{17}$  は、各々、互いに同一でもまたは異なるものでもよく、水素原子、水酸基または炭素数 1 ~ 40 の炭化水素基であり、該炭化水素基は直鎖状、分岐状、環状または芳香環であって、二重結合を含有してもよく、その構造中に、

40

【 0 0 2 5 】

【 化 2 4 】



からなる群より選択される少なくとも一種を含有してもよい。)

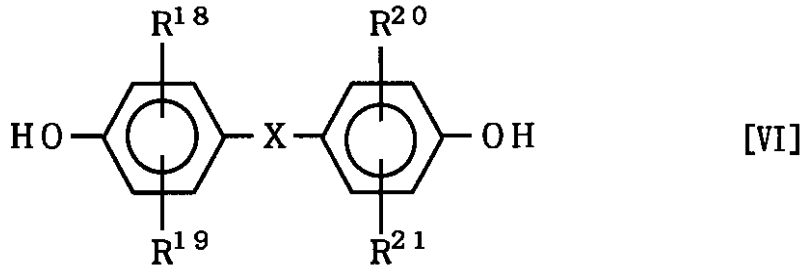
で表されるヒンダードフェノール系化合物からなる群より選択される少なくとも一種の化合物と

一般式 [ V I ]

【 0 0 2 6 】

50

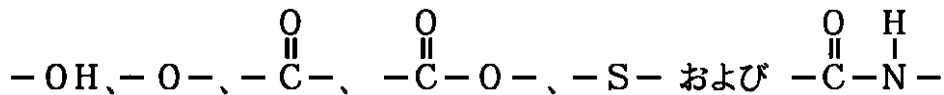
【化25】



(上記一般式 [VI] において、 $R^{18} \sim R^{21}$  は、各々、互いに同一でもまたは異なるものでもよく、水素原子、水酸基または炭素数 1 ~ 40 の炭化水素基であり、該炭化水素基は直鎖状、分岐状、環状または芳香環であって、二重結合を含有してもよく、その構造中に

【0027】

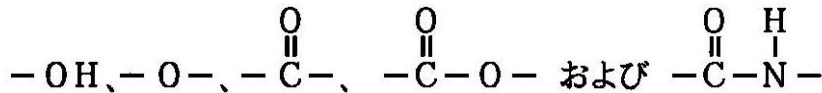
【化26】



からなる群より選択される少なくとも一種を含有してもよく、X は - S - または - S - を含有する炭素数 1 ~ 45 の炭化水素基であり、該炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状または芳香環であって、二重結合を含有してもよく、その構造中に

【0028】

【化27】



からなる群より選択される少なくとも一種を含有してもよい。) )

で表されるフェノール系化合物からなる群より選択される少なくとも一種の酸化防止剤 0.1 重量% ~ 10 重量%、

(D) ポリアルケニルコハク酸イミドおよび/またはそのハウ素含有ポリアルケニルコハク酸イミド 1 重量% ~ 10 重量%、

(F) ジチオリン酸亜鉛 0.05 重量% ~ 5 重量% ならびに

(E) 全塩基価 100 mg KOH / g ~ 300 mg KOH / g の金属フェネート 0.1 重量% ~ 10 重量%

を配合してなる潤滑油組成物であって、該潤滑油組成物の全塩基価が 1 mg KOH / g ~ 20 mg KOH / g である潤滑油組成物、

(3) 鉱油系基油および/または合成系基油に対し、潤滑油組成物全重量基準で、

(A) 全塩基価 100 mg KOH / g ~ 195 mg KOH / g を有するアルカリ土類金属サリシレート 0.5 重量% ~ 10 重量%、

(B) ジアルキルジフェニルアミンおよびフェニル - - ナフチルアミンとからなる酸化防止剤 0.1 重量% ~ 15 重量%、

(C) 2, 2 - チオ [ジエチレン ビス - 3 (3, 5 - ジ - t - プチル - 4 - ヒドロキシフェノール) プロピオネート] および 4, 4' - メチレンビス (2, 6 - ジ - t - プチルフェノール) からなる酸化防止剤 0.1 重量% ~ 5 重量%、

(D) ハウ素含有ポリアルケニルコハク酸イミド 1 重量% ~ 10 重量%

を配合してなる潤滑油組成物 ならびに

(F) ジチオリン酸亜鉛 0.05 重量% ~ 5 重量%

(4) 鉱油系基油および/または合成系基油に対し、潤滑油組成物全重量基準で、

(A) 全塩基価 100 mg KOH / g ~ 195 mg KOH / g を有するアルカリ土類金属サリシレート 0.5 重量% ~ 10 重量%、

(B) ジアルキルジフェニルアミンおよびフェニル - - ナフチルアミンとからなる酸化

10

20

30

40

50

防止剤 0.1重量% ~ 15重量%、

(C) 2,2-チオ[ジエチレンビス-3(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオネート]および4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-t-ブチルフェノール)からなる酸化防止剤 0.1重量% ~ 5重量%、

(D) ホウ素含有ポリアルケニルコハク酸イミド 1重量% ~ 10重量%、

(F) ジチオリン酸亜鉛 0.05重量% ~ 5重量% ならびに

(E) 全塩基価 100 mg KOH / g ~ 300 mg KOH / g の金属フェネート 0.1重量% ~ 10重量%

を配合してなる潤滑油組成物であって、該潤滑油組成物の全塩基価が 1 mg KOH / g ~ 20 mg KOH / g であることを特徴とする潤滑油組成物

を提供することができる。

10

【0029】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0030】

本発明の潤滑油組成物に用いられる潤滑油基油については、特に制限はなく、従来潤滑油の基油として慣用されているもの、例えば、鉱油系基油、合成系基油等が使用される。鉱油系基油としては、潤滑油原料のフェノール、フルフラール、N-メチルピロリドン等の溶剤を用いる溶剤精製、水素化処理またはワックスの異性化等の潤滑油精製工程から得られる鉱油、例えば軽質ニュートラル油、中質ニュートラル油、重質ニュートラル油、ブライトストック等が挙げられる。一方、合成系基油としては、例えば、ポリ- - オレフ 20  
フィンオリゴマー、ポリブテン、アルキルベンゼン、ポリオールエステル、ポリグリコールエステル、二塩基酸エステル等が挙げられる。これらの基油は各々単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよく、また、鉱油系基油と合成系基油とを混合使用してもよい。

【0031】

本発明の潤滑油組成物に用いられる基油は、100 における動粘度が  $3.5 \text{ mm}^2 / \text{s} \sim 20 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 、好ましくは、 $4 \text{ mm}^2 / \text{s} \sim 15 \text{ mm}^2 / \text{s}$  の範囲にあるものが用いられ、特に、GHP用潤滑油基油としては、100 における動粘度が  $3.5 \text{ mm}^2 / \text{s} \sim 10.0 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 、好ましくは  $4.5 \text{ mm}^2 / \text{s} \sim 8 \text{ mm}^2 / \text{s}$  の範囲にあるものが好適である。この動粘度が上記範囲より低いと焼付が発生しやすいし、高いと低温始動 30  
性および低燃費化に悪影響を与え好ましくない。

【0032】

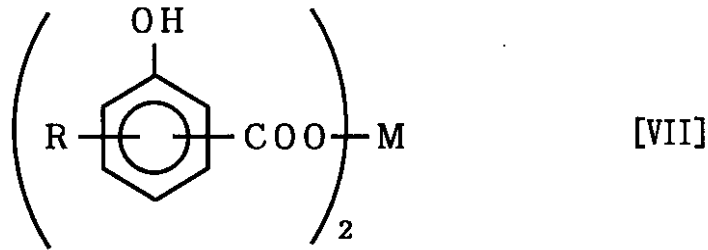
鉱油系基油として特に水素化処理油を使用することが、本発明の目的を達成する上で好ましい。この水素化処理油は、通常、飽和炭化水素含有量が90重量%以上、芳香族炭化水素含有量が2重量%以下、極性化合物含有量が0.5重量%以下および臭素価が1以下のものである。炭化水素の組成はゲルクロマトグラフィーによるカーボンタイプ分析法で求めることができ、また臭素価はJIS K2605を用いて測定することができる。このような水素化処理油は、飽和炭化水素含有量が80重量%以下であり、かつ芳香族炭化水素含有量が10重量%以上である溶剤精製油に比べて、耐NOx酸化性において顕著な 40  
効果を示す。

【0033】

本発明の潤滑油組成物の(A)成分として用いられる金属サリシレートは、例えば、次の一般式[VII]

【0034】

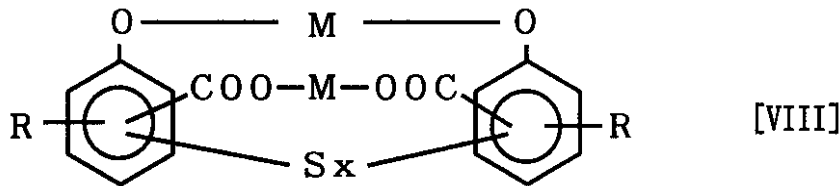
【化28】



で表される化合物を含有するものであり、また、硫化サリシレートも用いることができるが、硫化サリシレートとしては、例えば、次の一般式 [VIIII]

【0035】

【化29】



で表される化合物を含有するものでもよい。

上記一般式 [VIIII] および [VIIII] において、R は炭素数 1 ~ 30、好ましくは 6 ~ 18 の炭化水素基である。炭化水素基としては、炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、炭素数 2 ~ 30 のアルケニル基、炭素数 3 ~ 30 のシクロアルキル基、炭素数 6 ~ 30 のアリール基等が挙げられ、特に炭素数 4 ~ 20 の直鎖状または分岐状アルキル基が好ましい。各式中において各 R は互いに同一でもまたは異なるものでもよい。また、x は 1 ~ 5 の整数である。

【0036】

本発明の潤滑油組成物に用いられる金属サリシレートは全塩基価を 100 mg KOH / g ~ 195 mg KOH / g に制御したものであり、特に、190 mg KOH / g 以下のものが好ましい。アルカリ金属サリシレートの全塩基価が 100 mg KOH / g 未満では清浄性、耐 NO<sub>x</sub> 酸化性が十分でなく、一方、195 mg KOH / g を超えると潤滑油中の灰分が増加し、燃焼室内堆積物が増加するという問題が生ずる。

【0037】

金属サリシレートの塩基性は、上記一般式 [VIIII] または [VIIII] のような化合物に金属水酸化物、炭酸塩を分散させることにより付与されるが、本発明においては、金属サリシレートの全塩基価が上記範囲になるようにその中性塩を例えば二酸化炭素処理等する方法により製造したものをを用いることができる。また、中性塩と過塩基性塩を所望の割合で混合することにより、上記特定の全塩基価を有する金属サリシレートを得ることもできる。

【0038】

金属サリシレートとしては、アルカリ土類金属サリシレート、例えば、マグネシウム塩、カルシウム塩、バリウム塩等が使用され、特にカルシウム塩が好ましい。

【0039】

本発明の潤滑油組成物において、(A) 成分の金属サリシレートの配合量は、潤滑油組成物全重量基準で 0.5 重量% ~ 10 重量%、好ましくは 1 重量% ~ 8 重量% の範囲である。この配合量が 0.5 重量% 未満では耐 NO<sub>x</sub> 酸化性の改善効果が十分に発揮されないし、15 重量% を超えてもその配合量に対応した効果の向上がみられない。

【0040】

本発明の潤滑油組成物の (B) 成分アミン系化合物としては、例えば、一般式 [I]

10

20

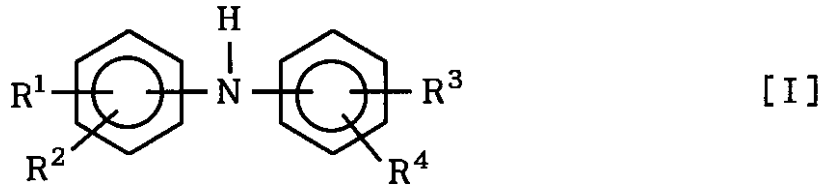
30

40

50

【 0 0 4 1 】

【 化 3 0 】

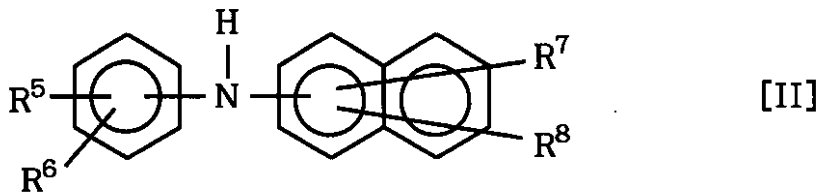


一般式 [ I I ]

10

【 0 0 4 2 】

【 化 3 1 】

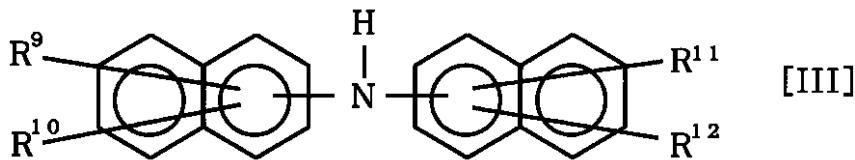


一般式 [ I I I ]

20

【 0 0 4 3 】

【 化 3 2 】

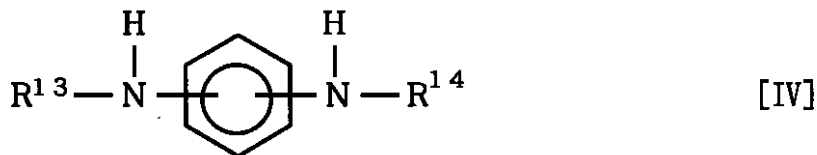


および一般式 [ I V ]

30

【 0 0 4 4 】

【 化 3 3 】



で表される化合物からなる群より選択される少なくとも一種の化合物を使用することができる。

40

【 0 0 4 5 】

上記一般式 [ I ]、[ I I ] および [ I I I ] において、 $R^1 \sim R^{12}$  は、各々水素原子または炭素数 1 ~ 18 の炭化水素基である。該炭化水素基としては、例えば炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、炭素数 3 ~ 18 のシクロアルキル基、炭素数 6 ~ 18 のアリール基、アルキルアリール基等が挙げられ、特にアルキル基が好ましい。該アルキル基やアルケニル基は直鎖状であってもよいし、分岐状であってもよい。また、各一般式中、各 R は互いに同一でもまたは異なるものでもよい。

【 0 0 4 6 】

一般式 [ I V ] において、 $R^{13}$  および  $R^{14}$  は、各々、水素原子、水酸基または炭素数 1

50

～ 18の炭化水素基である。該炭化水素基としては、例えば炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、炭素数3～18のシクロアルキル基、炭素数6～18のアリール基、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。該アルキル基およびアルケニル基は直鎖状でも分岐状であってもよい。また、 $R^{13}$ および $R^{14}$ は互いに同一でもまたは異なるものでもよい。

【0047】

アミン系化合物としては具体的には、モノオクチルジフェニルアミン、モノニルジフェニルアミン、*p* , *p*' -ジブチルジフェニルアミン、*p* , *p*' -ジペンチルジフェニルアミン、*p* , *p*' -ジヘキシルジフェニルアミン、*p* , *p*' -ジヘプチルジフェニルアミン、*p* , *p*' -ジオクチルジフェニルアミン、*p* , *p*' -ジニルジフェニルアミン、テトラブチルジフェニルアミン、テトラヘキシルジフェニルアミン、テトラオクチルジフェニルアミン、テトラニルジフェニルアミン、炭素数4～18のアルキル基による置換基が1～4のアルキル化ジフェニルアミン、*p* -ナフチルアミン、フェニル - *p* -ナフチルアミン、フェニル - *p*' -ナフチルアミン、ブチルフェニル - *p* -ナフチルアミン、ブチルフェニル - *p*' -ナフチルアミン、ペンチルフェニル - *p* -ナフチルアミン、ペンチルフェニル - *p*' -ナフチルアミン、ヘキシルフェニル - *p* -ナフチルアミン、ヘキシルフェニル - *p*' -ナフチルアミン、ヘプチルフェニル - *p* -ナフチルアミン、ヘプチルフェニル - *p*' -ナフチルアミン、オクチルフェニル - *p* -ナフチルアミン、オクチルフェニル - *p*' -ナフチルアミン、ニルフェニル - *p* -ナフチルアミン、ニルフェニル - *p*' -ナフチルアミン、ジナフチルアミン、6 - エトキシ - 2 , 2 , 4 - トリメチル - 1 , 2 - ジヒドロキシキノリン、2 , 2 , 4 - トリメチル - 1 , 2 - ジヒドロキシキノリン重合体、4 , 4' - テトラメチルジアミノジフェニルメタン、アルドール - *p* - ナフチルアミン等が挙げられる。

【0048】

上記一般式 [ I ] で表されるジアリールアミン系化合物の好ましいものとしては、*p* , *p*' - ジオクチルジフェニルアミンを挙げることができ、一方、上記一般式 [ I I ] で表されるジアリールアミン系化合物の好ましいものとしては、フェニル - *p* - ナフチルアミンやアルキルフェニル - *p* - ナフチルアミン、また、上記一般式 [ I I I ] で表されるジアリールアミン系化合物としてジナフチルアミン等を挙げることができる。

【0049】

本発明の潤滑油組成物においては、上記一般式 [ I ] で表されるジアリールアミン系化合物を一種用いてもよいし、二種以上組み合わせ用いてもよく、また上記一般式 [ I I ] で表されるジアリールアミン系化合物を一種用いてもよいし、二種以上組み合わせ用いてもよいが、二種以上を併用すると耐熱酸化性をさらに改善させることができる。また、上記一般式 [ I I I ] で表されるジアリールアミン系化合物を一種用いてもよいし、二種以上組み合わせ用いてもよい。一般式 [ I ] で表されるジアリールアミン系化合物一種以上と一般式 [ I I ] で表されるジアリールアミン系化合物一種以上とを組み合わせ用いると耐NO<sub>x</sub>酸化性等をさらに向上させることができる。一般式 [ I ] で表されるジアリールアミン系化合物と一般式 [ I I ] で表されるジアリールアミン系化合物は、重量比10 : 90ないし90 : 10好ましくは20 : 80ないし80 : 20の割合で混合して用いるのが望ましい。好適な具体例は、*p* , *p*' - ジオクチルジフェニルアミンとフェニル - *p* - ナフチルアミンとの重量比約30 : 70の組み合わせである。一般式 [ I I I ] で表されるジアリールアミン系化合物は、一般式 [ I ] および [ I I ] で表される化合物と共にまたは一般式 [ I ] または [ I I ] の化合物の代わりに用いることができる。

【0050】

本発明の潤滑油組成物においては、( B ) 成分のアミン系化合物の配合量は、潤滑油組成物全重量基準で0 . 1重量%～10重量%、好ましくは、0 . 3重量%～3重量%の範囲である。この配合量が0 . 1重量%未満では耐NO<sub>x</sub>酸化性の改善効果が十分に発揮されないし、10重量%を超えてもその配合量に対応した効果の向上がみられない。

【0051】

10

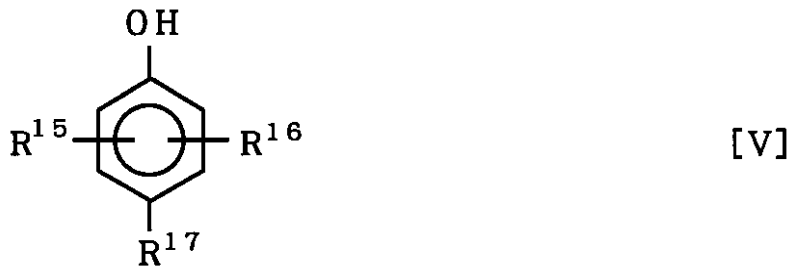
20

30

40

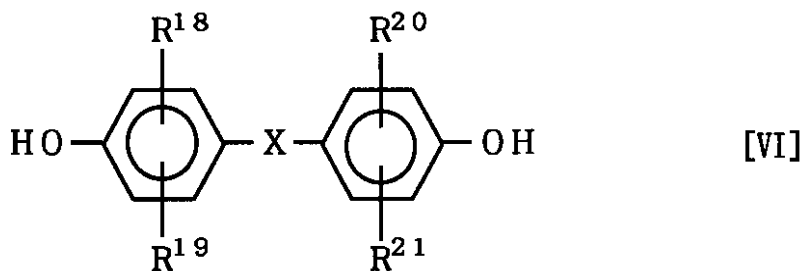
50

(C)成分のヒンダードフェノール系化合物としては、例えば、次の一般式[V]  
【0052】  
【化34】



10

および一般式[VI]  
【0053】  
【化35】



20

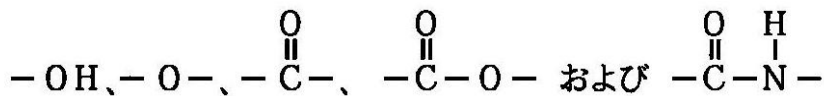
で表されるヒンダードフェノール系化合物からなる群より選択される少なくとも一種の化合物を使用することができる。

【0054】

上記一般式[V]において、 $R^{15} \sim R^{17}$ は、各々、炭素数1~40の炭化水素基であり、該炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状または芳香環であって、二重結合を含有するものでもよく、その構造中に、

【0055】

【化36】



30

からなる群より選択される少なくとも一種を含有したものでもよい。該炭化水素基としては、炭素数1~40のアルキル基、炭素数2~40のアルケニル基、炭素数3~40のシクロアルキル基、炭素数6~40のアリール基、炭素数7~40のアルキルアリール基、炭素数7~40のアリールアルキル基等が挙げられる。また、各Rは互いに同一でもまたは異なるものでもよい。

【0056】

一般式[V]で表される具体的な化合物としては、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、2,6-ジ-t-ブチル-4-エチルフェノール、2,4-ジメチル-6-t-ブチルフェノール、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-t-ブチルフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2,6-ジ-t-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)等を例示することができ、特に、好ましい化合物としては、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-t-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(6-t-ブチル-o-クレゾール)等を挙げることができる。一般式[VI]で表される化合物もヒンダードフェノール系化合物に属し、式中、 $R^{18} \sim R^{21}$ は、各々、水素原子、水酸基、炭素数1~18の炭化水素基である。該炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状または芳香環のいずれであってもよく、また、二重結合を含有していてもよい。さらに、該炭化水素基の構

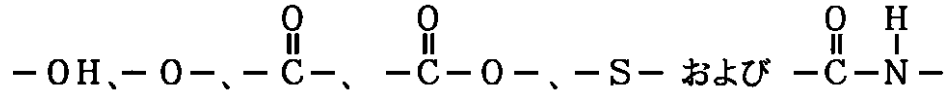
40

50

造中に、

【 0 0 5 7 】

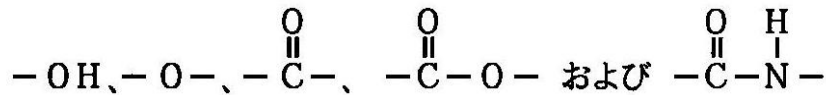
【 化 3 7 】



からなる群より選択される少なくとも一種を含有するものであってもよい。また、式中、Xは、-S-または-S-を含有する炭素数1~45の炭化水素基であり、該炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状または芳香環であって、二重結合を含有するものでもよい。さらに、該炭化水素基の構造中には、

【 0 0 5 8 】

【 化 3 8 】



からなる群より選択される少なくとも一種を含有してもよい。

【 0 0 5 9 】

このような一般式[VI]で表される化合物の具体例としては、4,4'-チオビス(2-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2-チオ-ジエチレンビス[3(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオネート]等を用いることができ、特に、好ましいものとしては、2,2-チオ-ジエチレンビス[3(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオネート]を挙げることができる。

【 0 0 6 0 】

本発明の潤滑油組成物においては、上記一般式[V]で表されるヒンダードフェノール系化合物を一種用いてもよいし、二種以上組み合わせて用いてもよく、また上記一般式[VI]で表されるヒンダードフェノール系化合物を一種用いてもよいし、二種以上組み合わせて用いてもよい。さらに一般式[V]で表されるヒンダードフェノール系化合物一種以上と一般式[VI]で表されるヒンダードフェノール系化合物一種以上とを組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 6 1 】

本発明の潤滑油組成物において、ヒンダードフェノール系化合物からなる酸化防止剤の配合量は、潤滑油組成物全重量基準で0.1重量%~10重量%、好ましくは、0.3重量%~4重量%の範囲である。この配合量が0.1重量%未満では耐NOx酸化性の改善効果が十分に発揮されず、また、10重量%を超えても増量に応じた効果の向上はみられない。

【 0 0 6 2 】

上記酸化防止剤中アミン系化合物とヒンダードフェノール系化合物の割合は、9:1~1:9、好ましくは、7:3~3:7の範囲である。

【 0 0 6 3 】

本発明の潤滑油組成物の(D)成分の無灰分散剤としては、ポリアルケニルコハク酸イミドおよび/またはホウ素含有ポリアルケニルコハク酸イミドが用いられる。

【 0 0 6 4 】

上記ポリアルケニルコハク酸イミドとしては、例えば、一般式[IX]

【 0 0 6 5 】

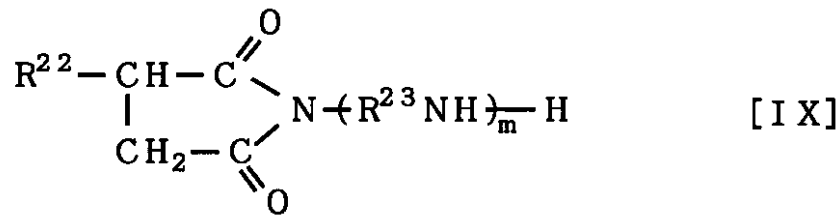
【 化 3 9 】

10

20

30

40



で表されるモノポリアルケニルコハク酸イミドを用いることができる。

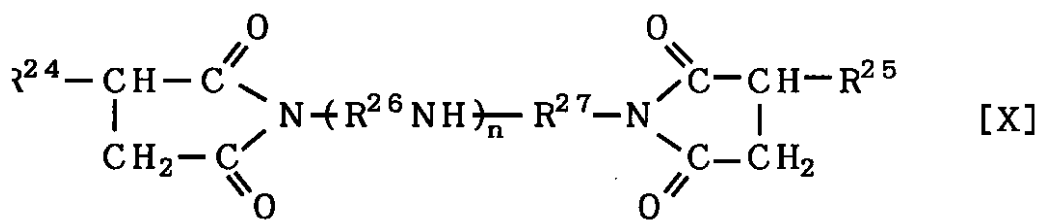
【0066】

上記一般式 [IX] 中の  $\text{R}^{22}$  は炭素数 30 以上のオレフィンオリゴマー残基、 $\text{R}^{23}$  は炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基、 $m$  は 1 ~ 10 の整数である。 10

また、一般式 [X]

【0067】

【化40】



20

で表されるビスポリアルケニルコハク酸イミド等を挙げるることができる。

【0068】

上記一般式 [X] 中の  $\text{R}^{24}$  および  $\text{R}^{25}$  は、各々、炭素数 30 以上のオレフィンオリゴマー残基であり、それらは互いに同一でもまたは異なるものでもよく、 $\text{R}^{26}$  および  $\text{R}^{27}$  は、各々、炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基であり、それらは互いに同一でもまたは異なるものでもよい。 $n$  は 0 または 1 ~ 10 の整数である。

【0069】

本発明の潤滑油組成物には、ポリアルケニルコハク酸イミドとしてビス体を主成分として用いることが好ましい。 30

【0070】

これらのポリアルケニルコハク酸イミドは、通常、ポリオレフィンと無水マレイン酸との反応で得られるポリアルケニルコハク酸無水物をポリアルキレンポリアミンと反応させることにより製造することができる。この際、該ポリアルケニルコハク酸無水物とポリアルキレンポリアミンとの割合を変えることにより、モノポリアルケニルコハク酸イミドまたはビスポリアルケニルコハク酸イミドまたはそれらの混合物が得られる。

【0071】

ポリアルケニルコハク酸イミドの製造において、原料として用いられるポリオレフィンとしては、炭素数 2 ~ 6 のオレフィンを重合して得られる炭素数が 30 以上、好ましくは 40 以上で、その平均分子量が 500 ~ 20,000、好ましくは 700 ~ 5,000 のものが好ましい。また、ポリオレフィンを製造するためのオレフィンとしては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、1-ヘキセン、2-メチルペンテン-1、1-オクテン等の炭素数 2 ~ 8 のオレフィンを好ましく挙げるることができる。特に好ましいポリオレフィンにはポリプロピレンおよびポリイソブチレンである。 40

【0072】

一方、ポリアルキレンポリアミンとしては、次の一般式 [XI] で表される化合物が用いられる。

【0073】

【化41】



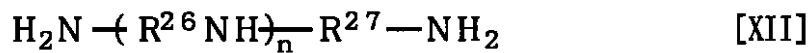
上記一般式 [ X I ] 中の  $\text{R}^{23}$  および  $m$  は上記一般式 [ I X ] の化合物と同じ意味をもつ。

【 0 0 7 4 】

また、ポリアルキレンポリアミンとしては、一般式 [ X I I ]

【 0 0 7 5 】

【 化 4 2 】



10

で表される化合物が用いられる。

【 0 0 7 6 】

上記一般式中の  $\text{R}^{26}$ 、 $\text{R}^{27}$  および  $n$  は上記一般式 [ X ] と同じ意味をもつ。

【 0 0 7 7 】

このようなポリアルキレンポリアミンとしては、例えば、ポリエチレンポリアミン、ポリプロピレンポリアミン、ポリブチレンポリアミン等が挙げられるが、これらの中でポリエチレンポリアミンが好適である。

【 0 0 7 8 】

さらに、該 ( C ) 成分として、上記ポリアルケニルコハク酸イミドにホウ素化合物を反応させて得られたホウ素含有ポリアルケニルコハク酸イミドを用いることが好ましい。特に、ホウ素含有ビスポリアルケニルコハク酸イミドが有効である。

20

【 0 0 7 9 】

本発明の潤滑油組成物において、前記 ( C ) 成分のポリアルケニルコハク酸イミドおよび / またはそのホウ素含有ポリアルケニルコハク酸イミドの配合量は、潤滑油組成物全重量基準で 1 重量 % ~ 1 0 重量 %、好ましくは 4 ~ 8 重量 % の範囲である。この配合量が 1 重量 % 未満では清浄性および耐  $\text{NO}_x$  酸化性に劣り、本発明の目的が達せられないし、 1 0 重量 % を超えてもその増量の割合には効果の向上がみられない。

【 0 0 8 0 】

本発明の潤滑油組成物には、上記のように潤滑油基油に対し、( A ) 成分の金属サリシレート、( B ) 成分のアミン系化合物からなる酸化防止剤、( C ) 成分のヒンダードフェノール系化合物からなる酸化防止剤ならびに ( D ) 成分のポリアルケニルコハク酸イミドおよび / またはホウ素含有ポリアルケニルコハク酸イミド、( F ) ジチオリン酸亜鉛に加えて、( E ) 成分として金属フェネートを用いることができる。金属フェネートは硫化アルキルフェノールの金属塩であり、アルカリ土類金属塩、例えばカルシウム塩、バリウム塩が使用され、全塩基価 1 0 0 m g  $\text{KOH} / \text{g}$  ~ 3 0 0 m g  $\text{KOH} / \text{g}$  のものが好適である。さらに好ましい金属フェネートは全塩基価 2 0 0 m g  $\text{KOH} / \text{g}$  ~ 2 8 0 m g  $\text{KOH} / \text{g}$  のものである。

30

【 0 0 8 1 】

該 ( E ) 成分の配合量は、潤滑油組成物全重量基準で 0 . 1 重量 % ~ 1 0 重量 %、好ましくは、0 . 3 重量 % ~ 5 重量 % である。

40

【 0 0 8 2 】

上記 ( A ) 成分 ~ ( D ) 成分および ( F ) 成分を含有する潤滑油組成物に、さらに ( E ) 成分を配合することにより、清浄性、耐  $\text{NO}_x$  酸化性および耐熱酸化性を一層向上させることができる。

【 0 0 8 3 】

上記のようにして得られる潤滑油基油および添加剤 ( 以下に説明する添加剤を含む。 ) からなる潤滑油組成物の全塩基価が 1 m g  $\text{KOH} / \text{g}$  ~ 2 0 m g  $\text{KOH} / \text{g}$  の範囲にあることが清浄性、耐  $\text{NO}_x$  酸化性および耐熱酸化性を改善する上で有効であり、各配合成分

50

を制御することが重要である。全塩基価が  $1 \text{ mg KOH/g}$  未満では清浄性、耐  $\text{NO}_x$  酸化性を欠き、一方、 $20 \text{ mg/g}$  を超えてもこれらの効果が増量に応じて得られないばかりでなく、灰分増加による折出物の増加の問題が生じる。

【0084】

本発明の潤滑油組成物には、本発明の目的が損なわれない範囲で従来慣用されている各種潤滑油添加剤、例えば、他の金属系清浄剤、摩擦低減剤、摩耗防止剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、防錆剤、腐食防止剤、消泡剤、他のラジカル捕捉型酸化防止剤および過酸化分解型酸化防止剤等を適宜添加することができる。

【0085】

他の金属系清浄剤としては、例えばカルシウムスルホネート、マグネシウムスルホネート、バリウムスルホネート、カルシウムホスフォネート、マグネシウムホスフォネート等が挙げられ、これらは、通常  $0.1$  重量% ~  $5$  重量% の割合で使用され、また、摩擦低減剤としては、例えば、モリブデン系、アミン系、リン酸エステル系等があり、これらは通常、 $0.05$  重量% ~  $5$  重量% の割合で使用される。摩耗防止剤としては、例えば、ジアルキルジチオリン酸金属塩 ( $\text{Zn}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Mo}$  等)、特に、ジチオリン酸亜鉛、ジチオカルバミン酸金属塩 ( $\text{Zn}$  等)、硫黄化合物、リン酸エステル、亜リン酸エステル、リン酸エステルのアミン塩、亜リン酸エステルのアミン塩等を挙げる事ができ、これらは、通常、 $0.05$  重量% ~  $5$  重量% の割合で使用される。また、粘度指数向上剤としては、例えば、ポリメタクリレート系、ポリイソブチレン系、エチレン-プロピレン共重合体系、スチレン-ブタジエン水添共重合体系等が挙げられ、これらは、通常、 $0.5$  重量% ~  $35$  重量% の割合で使用される。流動点降下剤としては、例えば、ポリメタクリレート等が、防錆剤としては、例えば、アルケニルコハク酸やその部分エステル等が、腐食防止剤としては、例えば、ベンゾトリアゾールやベンゾイミダゾール等が、消泡剤としては、例えばジメチルポリシロキサンやポリアクリレート等が挙げられ、これらは適宜添加することができる。その他の酸化防止剤としては、ジアルキルチオジプロピオネート等のチオエステル系酸化防止剤、トリフェニルホスファイト、トリイソオクチルホスファイト等のリン系酸化防止剤、ジラウリルチオジプロピオネート、メタビス(フェニルメルカプト)ベンゼン、ジベンジルジサルファイド等の硫黄系酸化防止剤を挙げる事ができる。

【0086】

【発明の実施の形態】

本発明の潤滑油組成物の特に好ましい実施の形態として次のものを挙げる事ができる。

【0087】

100 における動粘度  $4 \text{ mm}^2/\text{s}$  ~  $8 \text{ mm}^2/\text{s}$  の水素化処理油を潤滑基油とし、潤滑油組成物全重量基準で

(A) 全塩基価  $150 \text{ mg KOH/g}$  ~  $190 \text{ mg KOH/g}$  を有するアルカリ土類金属サリシレート  $1$  重量% ~  $8$  重量%、

(B) ジアルキルジフェニルアミンおよびフェニル- - ナフチルアミン  $0.5$  重量% ~  $5$  重量%

(C) 2, 2 - チオ - ジエチレンビス [ 3 ( 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェノール ) プロピオネート ] および 4 , 4 ' - メチレンビス ( 2 , 6 - ジ - t - ブチルフェノール )  $0.5$  重量% ~  $5$  重量% ならびに

(D) ホウ素含有ポリアルケニルコハク酸イミド  $2$  重量% ~  $8$  重量%、さらには、

(E) アルカリ土類金属フェネート  $0.3$  重量% ~  $4$  重量%

およびジアルキルジチオリン酸亜鉛 (摩耗防止剤)、エチレンプロピレン共重合体 (粘度指数向上剤)、ポリメタクリレート (流動点降下剤) 等を配合してなる潤滑油組成物であって、全塩基価が  $3 \text{ mg KOH/g}$  ~  $18 \text{ mg KOH/g}$  のガスエンジンヒートポンプ用潤滑油組成物を提供することができる。

【0088】

【実施例】

10

20

30

40

50

次に実施例および比較例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例等により限定されるものではない。

なお、酸化安定度試験のワニス棒ラッカー度、全酸価増加は次の方法により測定した。

また、サリシレートおよびフェネートの全塩基価は J I S K 2 5 0 1 に定める電位差滴定法 ( H C l O<sub>4</sub> 法 ) により求めた。

#### 【 0 0 8 9 】

##### 1 . 酸化安定度試験

J I S K 2 5 1 4 「潤滑油酸化安定度試験方法」に準拠して、図 1 に示す試験容器、触媒、試料かきまぜ棒およびワニス棒を用意する。触媒を入れた試料容器に室温で各々試料 2 5 0 m l 採り、試験容器を 1 6 5 . 5 ± 0 . 5 の恒温槽中に設置する。試料かきまぜ棒を毎分 1 3 0 0 ± 1 5 回転させ 2 4 時間経過後、試験容器を恒温槽から取り出し、ワニス棒を取り外し、触媒を取り出した後試料を室温まで放冷する。酸化試験前の試料 ( 未酸化油 ) と酸化油、ワニス棒について次の試験を行なう。

##### 全酸価の増加

未酸化油と酸化油の全酸価を J I S K 2 5 0 1 により測定する。酸化前後の試料の全酸価の差を算出し全酸価の増加とする。

##### ラッカー度

ワニス棒に対するラッカー状物質またはスラッジの付着状態をラッカー度の分類基準に従って分類する。

#### 【 0 0 9 0 】

##### 2 . N O<sub>x</sub> 酸化試験

容器に試料油を 1 5 0 m l 入れ、鉄および銅触媒を添加し、1 5 0 で 1 2 時間、1 % N O<sub>2</sub> ガスを 5 リットル / h r と空気 ( 加湿 ) 5 リットル / h r とを試料油中に吹込んで N O<sub>x</sub> 酸化試験油を得た。

上記の N O<sub>x</sub> 酸化試験油の全酸価を J I S K 2 5 0 1 に規定する電位差滴定法によって求めた。これら N O<sub>x</sub> 酸化試験の全酸価増加値は、試験後から試験前の値を引いた値で、小さいほど N O<sub>x</sub> 劣化が少ないと評価される。

#### 【 0 0 9 1 】

##### 実施例 1

基油として水素化処理油 ( 1 0 0 における動粘度 5 . 5 m m<sup>2</sup> / s )、( A ) 成分としての全塩基価 1 9 0 m g K O H / g のカルシウムサリシレート 3 . 0 重量 %、( B ) 成分としてのアミン系化合物 A ( フェニル - ナフチルアミン ) 0 . 6 重量 % およびアミン系化合物 B ( ジアルキルジフェニルアミン ) 0 . 2 重量 % ( C ) 成分としてのヒンダードフェノール系化合物 A ( 4 , 4 ' - メチレンビス ( 2 , 6 - ジ - t - ブチルフェノール ) ) 0 . 6 重量 % およびヒンダードフェノール系化合物 B ( 2 , 2 - チオ - ジエチレンビス [ 3 - ( 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオネート ] ) 0 . 2 重量 % および ( D ) 成分としてのポリアルケニルコハク酸イミド 5 . 0 重量 %、ならびにジアルキジチオリン酸亜鉛 ( 摩耗防止剤 ) 1 . 5 重量 %、ジアルキルモリブデンジチオカーバメート ( 摩擦調整剤 ) 0 . 5 重量 %、エチレン - プロピレン共重合体 ( 粘度指数向上剤 ) 5 . 5 重量 %、ポリメタクリレート ( 流動点降下剤 ) 0 . 1 重量 %、アルケニルコハク酸 ( 防錆剤 ) 0 . 2 重量 %、ベンゾトリアゾール ( 腐蝕防止剤 ) 0 . 0 5 重量 % およびジメチルポリシロキサン ( 消泡剤 ) 0 . 0 0 3 重量 % を含有する潤滑油組成物を調製した。この潤滑油組成物について、内燃機関用潤滑油酸化安定度試験を行ないワニス棒ラッカー度および全酸価増加ならびに N O<sub>x</sub> 酸化試験後の全酸価増加を測定した。測定結果を表 1 に示す。

##### 実施例 2

ポリアルケニルコハク酸イミドの代わりにホウ素含有ビスタイプポリアルケニルコハク酸イミドを用いたこと以外すべて実施例 1 と同一組成の潤滑油組成物を調製した。潤滑油組成物の上記性能評価の結果を表 1 に示す。実施例 1 に比較して全酸価増加の抑制においてやや改善された結果が得られた。

10

20

30

40

50

## 実施例 3

全塩基価 190 mg KOH / g のカルシウムサリシレート代わりに全塩基価 110 mg KOH / g のカルシウムサリシレートを用いたこと以外すべて実施例 2 と同一組成の潤滑油組成物を調製した。性能評価結果を表 1 に示す。実施例 2 と比較して NOx 酸化試験後の全酸価の測定においてやや劣る結果が得られたが、耐 NOx 酸化性は十分高いものであった。

## 実施例 4

実施例 2 の潤滑油組成物に全塩基価 250 mg KOH / g のカルシウムフェネートをさらに 1.0 重量% 配合して潤滑油組成物を調製した。性能評価結果を表 1 に示す。実施例 2 に比較してワニス棒ラッカー度、酸化安定試験の全酸価の測定および NOx 酸化後の全酸価の測定のすべての試験において改善された結果が得られた。

【 0 0 9 2 】

## 実施例 5

全塩基価 190 mg KOH / g のカルシウムサリシレートの配合量を 3.0 重量% から 7.0 重量% に増量したこと以外すべて実施例 2 の潤滑油組成物と同様にして潤滑油組成物を調製した。性能評価の結果を表 1 に示す。実施例 2 と同等の結果が得られた。

## 実施例 6

全塩基価 250 mg KOH / g のカルシウムフェネートを 1.0 重量% さらに配合したこと以外実施例 5 と同様にして潤滑油組成物を調製した。性能評価の結果を表 1 に示す。実施例 5 の潤滑油組成物に比し格段に優れた結果を得た。

## 実施例 7

全塩基価 190 mg KOH / g のカルシウムサリシレートの配合量を 7.0 重量% から 4.0 重量% に減量し、全塩基価 250 mg KOH / g のカルシウムフェネートの配合量を 1.0 重量% から 3.0 重量% に増量したこと以外すべて実施例 6 と同様にして潤滑油組成物を調製した。性能評価の結果を表 1 に示す。実施例 6 と同等の結果を得た。

【 0 0 9 3 】

## 比較例 1

ホウ素含有ビスタイプポリアルケニルコハク酸イミドの配合量を 0.5 重量% に低減したこと以外すべて実施例 2 と同一の潤滑油組成物を調製した。性能評価結果を表 1 に示す。ラッカー度、全酸価増加のいずれにおいても実施例 2 に比較して劣悪な結果を得た。

## 比較例 2

フェニルナフチルアミンおよびジアルキルジフェニルアミンを配合しなかったこと以外すべて実施例 2 と同一の潤滑油組成物を調製した。性能評価結果を表 1 に示す。ラッカー度、全酸価増加のいずれにおいても実施例 2 に比較してさらに劣悪な結果を得た。

## 比較例 3

ヒンダードフェノール系化合物 A および B 共に配合しなかったこと以外すべて実施例 2 と同様にして潤滑油組成物を得た。性能評価結果を表 1 に示す。実施例 2 に比較してワニス棒ラッカー度および全酸価の測定のすべてにおいて劣る結果となった。

【 0 0 9 4 】

## 比較例 4

全塩基価 190 mg KOH / g のカルシウムサリシレートの代わりに全塩基価 70 mg KOH / g のカルシウムサリシレートを使用したこと以外すべて実施例 2 と同様にして潤滑油組成物を調製した。実施例 2 の潤滑油組成物に比較してワニス棒ラッカー度、酸化安定試験の全酸価測定および NOx 酸化試験後の全酸価の測定のすべての結果はともに低下した。

## 比較例 5 ~ 14

表 2 に示す各成分を同表に示す割合で配合して各潤滑油組成物を調製した。これらの結果から本発明の潤滑油組成物を構成する必須の成分のいずれかを欠如する場合、十分な清浄性、耐 NOx 酸化性および耐熱酸化性が得られなかった。

【 0 0 9 5 】

10

20

30

40

50

以上の実施例および比較例から、アルカリ土類金属サリシレートとして従来耐NOx酸化性等への効果が認識されていない100mg KOH/g ~ 195mg KOH/gの中低位の全塩基価のものを選択し、特定のジアリアルアミン系化合物とヒンダードフェノール系化合物およびポリアルケニルコハクイミド系化合物を組合せることにより、耐NOx酸化性等において顕著な作用効果を発揮することが明らかとなった。

【0096】

【表1】

表 1

添加剤配合量 (重量%)	実施例						
	1	2	3	4	5	6	7
A Caサリシレート (70TBN) Caサリシレート (110TBN) Caサリシレート (190TBN) Caサリシレート (330TBN)	3.0	3.0	3.0	3.0	7.0	7.0	4.0
B アミン系化合物A フェニルナフチルアミン アミン系化合物B ジアルキルジフェニルアミン	0.6 0.2	0.6 0.2	0.6 0.2	0.6 0.2	0.6 0.2	0.6 0.2	0.6 0.2
C ヒンダードフェノール系化合物A ヒンダードフェノール系化合物B	0.6 0.2	0.6 0.2	0.6 0.2	0.6 0.2	0.6 0.2	0.6 0.2	0.6 0.2
D ポリアルケニルコハク酸 ホウ素含有ビスタイプポリアルケニルコハク酸イミド	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
E Caフェネート (250TBN)				1.0		1.0	3.0
F 摩耗防止剤 ジアルキルジチオリン酸亜鉛 摩擦調整剤 ジアルキルモリブデンジチオカルバメート 粘度指数向上剤 エチレンプロピレン共重合体 流動点降下剤 ポリメタクリレート 防錆剤 アルケニルコハク酸 腐食防止剤 ペンソトリアゾール 消泡剤 ジメチルポリシロキサン	1.5 0.5 5.5 0.1 0.2 0.05 0.003	1.5 0.5 5.5 0.1 0.2 0.05 0.003	1.5 0.5 5.5 0.1 0.2 0.05 0.003	1.5 0.5 5.5 0.1 0.2 0.05 0.003	1.5 0.5 5.5 0.1 0.2 0.05 0.003	1.5 0.5 5.5 0.1 0.2 0.05 0.003	1.5 0.5 5.5 0.1 0.2 0.05 0.003
潤滑油組成物の全塩基価 (mgKOH/g)	5.7	5.7	3.3	8.2	13.3	15.8	15.1
内燃機関用潤滑油酸化安定試験のワニス揮発度 (mg/g)	2	2	2	1	2	1	1
内燃機関用潤滑油酸化安定試験の全酸価増加 (mgKOH/g)	3.1	2.5	2.6	1.9	2.4	1.6	1.6
NOx酸化試験の全酸価増加 (mgKOH/g)	1.9	1.6	2.0	1.2	1.7	1.0	1.1

注) 基油: 水素化処理油 (5.5 mm<sup>2</sup>/s @ 100°C)  
 ヒンダードフェノール系化合物A: 4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェニル)  
 ヒンダードフェノール系化合物B: 2,2'-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]

【0097】

【表2】

表 2

	比較例													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
A	添加剤配合量 (重量%)													
	Caサリシレート (70TBN)			3.0										
	Caサリシレート (110TBN)							3.0						
	Caサリシレート (190TBN)	3.0	3.0				3.0		3.0	0.1	15		3.0	3.0
	Caサリシレート (330TBN)				3.0							3.0		
	Caサリシレート (230TBN)													
B	アミン系化合物A フェニルナフチルアミン	0.6		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	アミン系化合物B ジアルキルジフェニルアミン	0.2		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
C	ヒンダードフェノール系化合物A	0.6	0.6		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	ヒンダードフェノール系化合物B	0.2	0.2		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
D	ポリアルケニルコハク酸													
	ホウ素含有ビスタイプポリアルケニルコハク酸イミド	0.5	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	20.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
E	Caフェネート (250TBN)													
F	摩擦防止剤 ジアルキルジチオリン酸亜鉛	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	摩擦調整剤 ジアルキルモリブデンジチオカルバマート	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	粘度指数向上剤 エチレンプロピレン共重合体	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
	流動点降下剤 ポリメタクリレート	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	防錆剤 アルケニルコハク酸	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	腐食防止剤 ベンゾトリアゾール	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	消泡剤 ジメチルポリシロキサン	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
	潤滑油組成物の全塩基価 (mgKOH/g)	5.7	5.7	5.7	2.1	9.9	2.5	5.7	3.3	5.7	0.2	28.5	6.9	5.7
	内燃機関用潤滑油酸化安定試験のワニス棒ラッカー度 (ワカ-MNa)	5	6	5	4	5	5	6	5	4	5	4	3	3
	内燃機関用潤滑油酸化安定試験の全酸価増加 (mgKOH/g)	4.1	5.5	4.3	4.0	3.9	4.2	5.6	4.3	4.5	4.7	3.8	3.9	3.4
	NOx酸化試験の全酸価増加 (mgKOH/g)	3.2	3.6	4.0	2.9	3.1	3.3	4.2	3.5	3.3	3.7	2.7	2.9	1.8

注) 基油: 水素化処理油 (5.5 mm<sup>2</sup>/s @ 100°C)  
 ヒンダードフェノール系化合物A: 4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェニル)  
 ヒンダードフェノール系化合物B: 2,2'-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]

【0098】

【発明の効果】

以上の説明から明らかなように、潤滑油基油に金属サリシレートおよびアミン系化合物とヒンダードフェノール系化合物とからなる酸化防止剤、ポリアルケニルコハク酸イミドを組み合わせた特定の構成をとることにより、高温燃焼の苛酷な条件下においても内燃機関用潤滑油酸化試験のワニス棒ラッカー度、全酸価増加およびNOx酸化試験後の全酸価増加で示される清浄性、耐NOx酸化性および耐熱酸化性のすべてに優れたCHPエンジン

ン油を提供することができる。

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	
C 1 0 M 137/10	(2006.01)	C 1 0 M 137/10	A
C 1 0 M 139/00	(2006.01)	C 1 0 M 139/00	A
C 1 0 M 159/22	(2006.01)	C 1 0 M 159/22	
C 1 0 N 10/04	(2006.01)	C 1 0 N 10:04	
C 1 0 N 30/04	(2006.01)	C 1 0 N 30:04	
C 1 0 N 30/08	(2006.01)	C 1 0 N 30:08	
C 1 0 N 30/10	(2006.01)	C 1 0 N 30:10	
C 1 0 N 40/25	(2006.01)	C 1 0 N 40:25	
C 1 0 N 60/14	(2006.01)	C 1 0 N 60:14	

審査官 山本 昌広

## (56)参考文献 欧州特許出願公開第725129(E P, A1)

特開平8-253782(J P, A)

特開平8-302378(J P, A)

特開平9-3463(J P, A)

特開平7-126681(J P, A)

特開平8-165485(J P, A)

特開平9-71795(J P, A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

C10M 163/00

C10M 129/10-129/14

C10M 133/04-133/16

C10M 135/20-135/30

C10M 137/10

C10M 139/00

C10M 159/22

C10N 10/04

C10N 30/04

C10N 30/08-30/10

C10N 40/12-40/13

C10N 40/25-40/28

C10N 60/14