



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I441914 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：098104503

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 02 月 12 日

(51)Int. Cl.：

*C10M169/04 (2006.01)**C10M129/68 (2006.01)**C10M133/12 (2006.01)**C10M133/16 (2006.01)**C10M135/04 (2006.01)**C10M135/06 (2006.01)**C10M135/18 (2006.01)**C10M135/22 (2006.01)**C10M137/10 (2006.01)**C10N10/02 (2006.01)**C10N30/12 (2006.01)**C10N40/25 (2006.01)*

(30)優先權：2008/02/14 日本

2008-033313

(71)申請人：出光興產股份有限公司 (日本) IDEMITSU KOSAN CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：手島一裕 TESHIMA, KAZUHIRO (JP)；石川元治 ISHIKAWA, MOTOHARU (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

JP 2006-241437A

US 2006/0260874A1

審查人員：林春佳

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 0 頁

(54)名稱

潤滑油組成物

LUBRICATING OIL COMPOSITION

(57)摘要

一種潤滑油組成物，其係內燃機所使用之潤滑油組成物，該內燃機係使用含有選自於天然油脂、天然油脂之氫化處理物、天然油脂之酯交換物及天然油脂之酯交換物之氫化處理物中至少一種之燃料，其中於基油中可摻合含有至少一種之-C-S-C-鍵結的硫化物，且含於前述-C-S-C-鍵結之硫以組成物全量基準為 0.3 質量%以下。

公告本

# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98104503

※申請日：98年02月12日

※IPC分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

潤滑油組成物

Lubricating oil composition

二、中文發明摘要：

一種潤滑油組成物，其係內燃機所使用之潤滑油組成物，該內燃機係使用含有選自於天然油脂、天然油脂之氫化處理物、天然油脂之酯交換物及天然油脂之酯交換物之氫化處理物中至少一種之燃料，其中於基油中可摻合含有至少一種之-C-S-C-鍵結的硫化物，且含於前述-C-S-C-鍵結之硫以組成物全量基準為0.3質量%以下。

|            |           |
|------------|-----------|
| C10M169/04 | (2006.01) |
| C10M129/68 | (2006.01) |
| C10M133/12 | (2006.01) |
| C10M133/16 | (2006.01) |
| C10M135/04 | (2006.01) |
| C10M135/06 | (2006.01) |
| C10M135/18 | (2006.01) |
| C10M135/22 | (2006.01) |
| C10M137/10 | (2006.01) |
| C10N10/02  | (2006.01) |
| C10N30/12  | (2006.01) |
| C10N40/25  | (2006.01) |

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種潤滑油組成物，其係使用來自天然油脂的燃料之內燃機中所使用的潤滑油組成物。

### 【先前技術】

現今，地球規模的環境規定逐漸嚴格，特別是汽車圍繞的環境下，燃料費規定、排氣規定等逐漸嚴格。鑒於此背景，因地球暖化等的環境問題與對石油資源的枯竭之憂慮而開始資源之保護。

另一方面，地球上存在之植物係吸收大氣中的二氧化碳、水及太陽光進行光合作用，產生碳水化合物及氧。因此，由植物作為原料的植物油所製造之所謂的生物燃料，以減少地球暖化之主因的二氧化碳、再以減少汽車所排放之大氣污染物質的效果等觀點而大受注目。又，藉由植物生物質的燃燒產生之二氧化碳係有不被計算為地球暖化氣體的增加之碳中和（carbon neutral）這種看法，推測今後對烴系之燃料的生物燃料的混合比例將增加（例如，參照文獻 1：山根浩二著「生物柴油從天婦羅油炸鍋至燃料槽」東京圖書出版社、2006 年 5 月發行）。

於內燃機、特別是柴油機中，欲減輕因煤等的懸浮微粒（particulate matter）（PM）與 NO<sub>x</sub> 等之排出氣體成分而導致環境污染的對策已成為重要的課題。作為其對策，係於汽車內裝置柴油微粒過濾器（DPF）與淨化排出氣

體之觸媒（氧化或還原觸媒）等的淨化排出氣體之裝置可為有效。例如，在柴油機中生成之煤，附著於 DPF 後經由氧化、燃燒可被去除。

其中，於柴油機裝置 DPF 時，欲使蓄積於過濾器的煤燃燒，一般係進行燃料之後期噴射（post injection）。藉由此後期噴射推測對引擎油的燃料稀釋增大，且引擎油性能降低。特別是生物燃料係因其物性的關係而容易蓄積於引擎油中，且生物燃料劣化分解時會產生極性化合物，故對引擎零件（活塞等）的腐蝕性之不良影響大。又，因燃燒生成之金屬氧化物與硫酸鹽、羧酸鹽等而產生過濾器容易孔堵塞的問題。又，所使用之引擎油的一部份係以燃燒、排出氣體的方式被排出，因此，潤滑油中的金屬分或硫分係盡可能以減低者為佳。進而，減少潤滑油中的磷分及硫分係於淨化排出氣體之觸媒的劣化對策方面而言亦為佳的。

然而，至今尚未有提供十分適合於生物燃料的潤滑油。例如，單純地使潤滑油中之金屬分、磷分、或硫分等的含量減少反而有損潤滑性之虞。特別是，生物燃料係如前述所述之燃料本身劣化分解時，產生極性化合物，故具有引擎零件易於腐蝕這點之問題。

因此，本發明之主要目的係在於提供即使柴油機等之內燃機中使用生物燃料或混合生物燃料的燃料，亦對於引擎零件之腐蝕之影響少的潤滑油組成物。

**【發明內容】**

為解決前述之課題，本發明係提供以下表示之潤滑油組成物。

(1) 一種潤滑油組成物，其係內燃機所使用之潤滑油組成物，該內燃機係使用含有選自於天然油脂、天然油脂之氫化處理物、天然油脂之酯交換物及天然油脂之酯交換物之氫化處理物中至少一種之燃料，其特徵係於基油中摻合含有至少一種之  $-C-S-C-$  鍵結的硫化物，且含於前述  $-C-S-C-$  鍵結之硫以組成物全量基準為 0.3 質量% 以下。

(2) 如前述的本發明之潤滑油組成物，其中前述硫化物不含  $-C-S_x-C-$  鍵結（式中、 $x$  係 2 以上之整數）。

(3) 如前述的本發明之潤滑油組成物，其係摻合有鹼土類金屬系清潔劑 0.35 質量% 以下。

(4) 如前述的本發明之潤滑油組成物，其中磷含量以組成物基準為 0.12 質量% 以下。

(5) 如前述的本發明之潤滑油組成物，其中硫酸灰分為 1.1 質量% 以下。

(6) 如前述的本發明之潤滑油組成物，其係以組成物全量基準 0.3 質量% 以上摻合苯酚系抗氧化劑及/或胺系抗氧化劑。

(7) 如前述的本發明之潤滑油組成物，其中硫含量以組成物全量基準為 0.5 質量% 以下。

若依據本發明之潤滑油組成物，於使用由天然油脂等所成之所謂的生物燃料的內燃機中，即使引擎油中混入生

物燃料亦幾乎不呈現對活塞等之引擎零件具腐蝕性。又，於本發明之潤滑油組成物中，可使 DPF 中殘存之灰分變少，故即使於附有 DPF 的柴油機使用時，亦不會降低 DPF 的性能。

又，對於本發明中之天然油脂，係不限定於源自植物者，亦可含有源自動物者。

### 發明之實施形態

以下，對於本發明，詳細地說明實施形態。

本發明係內燃機所使用之潤滑油組成物，該內燃機係使用含有選自於天然油脂、天然油脂之氫化處理物、天然油脂之酯交換物及天然油脂之酯交換物之氫化處理物中至少一種之燃料。

其中，天然油脂可使用自然界中廣泛存在之各種的動植物油脂，以脂肪酸與甘油所成之酯為主成分的植物油，例如適於使用的有紅花油、大豆油、菜籽油、棕櫚油、棕櫚仁油、棉籽油、椰子油、米糠油、芝麻油、蓖麻油、亞麻仁油、橄欖油、桐油、山茶花油、花生油、木棉籽油、可可油、木蠟、葵花油、玉米油等。

天然油脂的氫化處理物係於適當的氫化觸媒的存在下將前述之油脂進行所謂加氫者。

其中，氫化觸媒可舉如鎳系觸媒、鉑族（Pt, Pd, Rh, Ru）系觸媒、鈷系觸媒、氧化鉻系觸媒、銅系觸媒、鐵系觸媒、銱系觸媒、鉬系觸媒等。又，作為氫化觸媒，係將

上述觸媒組合 2 個以上使用亦佳。

天然油脂的酯交換物係於適當的酯合成觸媒的存在下，對構成天然油脂的甘油三酸酯進行酯交換反應所得的酯。例如，藉由使低級醇與油脂於上述酯合成觸媒的存在下進行酯交換反應，可製造成為生物燃料的脂肪酸酯。低級醇係作為酯化劑使用，可例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇等碳數 5 以下的醇，而以反應性、成本之點而言以甲醇為佳。此種低級醇係一般對油脂而言使用當量以上的量。

又，天然油脂之酯交換物的氫化處理物，係指於適當的氫化觸媒的存在下將前述酯交換物進行加氫者。

天然油脂、天然油脂的氫化處理物、天然油脂的酯交換物及天然油脂之酯交換物的氫化處理物，係摻合於以輕油等之烴所構成的燃料中成為混合燃料亦可適於使用。

本發明之潤滑油組成物中所使用之基油，並無特別限制，可由以往內燃機用潤滑油之基油所使用之礦物油與合成油中適當選擇任一者使用。

作為礦物油，可例如將原油常壓蒸餾後而得到之常壓殘油予以減壓蒸餾所得到的潤滑油餾分進行溶劑脫瀝青、溶劑萃取、氫解作用、溶劑脫蠟、接觸脫蠟、氫化純化等之 1 個以上的處理而純化為礦物油、或將蠟、GTL (Gas-To-Liquid) WAX 藉由異構化所製造的礦物油等。

另一方面，合成油係可例如聚丁烯、聚烯烴 [ $\alpha$ -烯烴均聚物或共聚物]、(例如乙烯- $\alpha$ -烯烴共聚物等)等)、各

種之酯(例如，多元醇酯、二元酸酯、磷酸酯等)、各種的醚(例如，聚苯基醚等)、聚乙二醇、烷基苯、烷基萘等。此等合成油之中，特別是聚烯烴、多元醇酯為佳。

本發明中之基油，係可使用 1 種上述礦物油或可組合 2 種以上。又，可使用 1 種上述合成油或可組合 2 種以上使用。再者，亦可組合 1 種以上之礦物油與 1 種以上之合成油使用。

關於基油的黏度並不特別限制，依據潤滑油組成物之用途而相異，但是一般  $100^{\circ}\text{C}$  時之動黏度係  $2\sim 30\text{mm}^2/\text{s}$  為佳，較佳為  $3\sim 15\text{mm}^2/\text{s}$ ，特別佳為  $4\sim 10\text{mm}^2/\text{s}$ 。 $100^{\circ}\text{C}$  時之動黏度為  $2\text{mm}^2/\text{s}$  以上時則蒸發損失少，且又  $30\text{mm}^2/\text{s}$  以下則可抑制因抗黏性之動力損失，可獲得改善燃費之效果。

基油係可使用環分析之 %CA 為 3 以下且硫分的含量為 50 質量 ppm 以下者。其中，環分析之 %CA 係表示藉由環分析 n-d-M 法算出之芳香族分的比例(百分比)。又，硫分為依據 JIS (Japanese Industrial Standard, 以下相同) K 2541 進行測定之值。

%CA 為 3 以下，且硫分為 50 質量 ppm 以下的基油係可提供一種潤滑油組成物，其為呈現良好的氧化穩定性且可抑制酸值的上升或淤渣生成同時，對金屬之腐蝕性少。較佳的硫分為 30 質量 ppm 以下。又，較佳的 %CA 為 1 以下、更佳為 0.5 以下。

又，基油的黏度指數係 70 以上為佳、較佳為 100 以

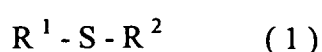
上、更佳為 120 以上。該黏度指數為 70 以上的基油係因溫度之變化的黏度變化為小。

於本發明之潤滑油組成物中，於前述之基油中摻合含有至少一種之 -C-S-C-鍵結的硫化物。

這種硫化物係於潤滑油基油中具有溶解或均勻分散之性質為佳，可例如硫化油脂、硫化脂肪酸、硫化酯、硫化烯烴、硫化二烴基 (dihydrocarbyl monosulfide)、噻二唑化合物、硫代磷酸酯 (thiophosphoric ester) (硫代亞磷酸酯、硫代磷酸酯 (thiophosphate))、烷基胺硫甲醯基化合物 (alkylthiocarbamoyl)、硫代胺基甲酸酯化合物 (thiocarbamate)、硫代帖類化合物、二烷基硫代二丙酸酯化合物等。此等之中，所謂之硫化類抗氧化劑所使用之硫化物為合適。

其中，硫化油脂係使硫與含有硫化合物與油脂（豬油、鯨油、植物油、魚油等）反應所得到者、該硫含有量係並無特別限制，但一般以 5~30 質量% 為合適。作為該具體例係可例如硫化豬油、硫化菜籽油、硫化蓖麻油、硫化大豆油、硫化米糠油等。作為硫化脂肪酸之例係例如硫化油酸等，作為硫化酯之例係例如硫化油酸甲酯與硫化米糠脂肪酸辛酯或硫代二丙酸雙十三烷基酯等。

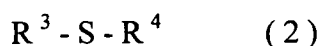
於本發明中適合所使用之硫化烯烴係例如下述式 (1) 所表示之化合物。



式中， $R^1$  係表示碳數 2～15 之烯基、 $R^2$  係表示碳數 2～15 之烷基或烯基。

該化合物係藉由使碳數 2～15 之烯烴或該二～四聚物與硫、氯化硫等之硫化劑反應所得，該烯烴係丙烯、異丁烯、二異丁烯等為佳。

硫化二烴係例如下述式(2)所表示之化合物。



式中， $R^3$  及  $R^4$  係各自表示碳數 1～20 之烷基或環狀烷基、碳數 6～20 之芳基、碳數 7～20 之烷基芳基或碳數 7～20 之芳基烷基，該等係可彼此相同或相異。

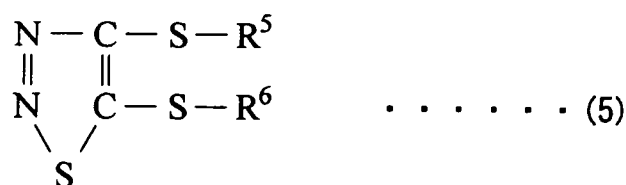
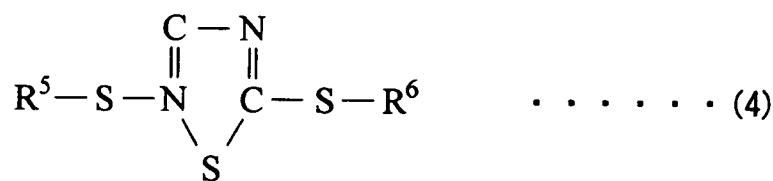
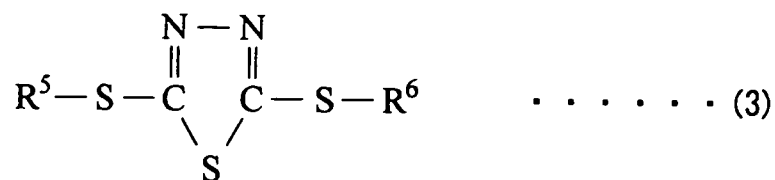
其中， $R^3$  及  $R^4$  為烷基時，亦稱為硫化烷基。

上述式(2)中之  $R^3$  及  $R^4$  係例如甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、sec-丁基、tert-丁基、各種戊基、各種己基、各種庚基、各種辛基、各種壬基、各種癸基、各種十二烷基、環己基、環辛基、苯基、萘基、甲苯基、二甲苯基、苄基、苯乙基等。

該硫化二烴基係例如硫化二苯甲醯、各種硫化二壬烷、各種硫化二月桂烷、各種硫化二丁烷、各種硫化二辛烷、硫化二苯、硫化二環己烷等為佳。

噻二唑化合物係可使用例如下述式(3)～(5)所表示之 1,3,4-噻二唑、1,2,4-噻二唑化合物、1,4,5-噻二唑等為佳

[ 化 1 ]



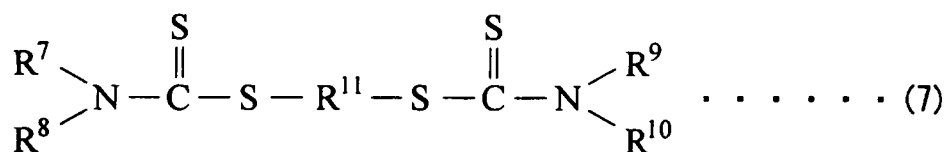
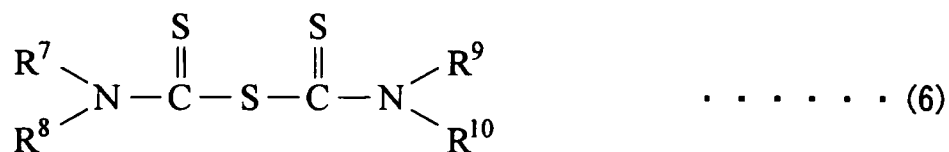
上述式中， $\text{R}^5$  及  $\text{R}^6$  係各自表示獨立之碳數 1~20 之烴基。

該噻二唑化合物係例如 2,5-雙 (n-己基二硫) -1,3,4-噻二唑、2,5-雙 (n-辛基二硫) -1,3,4-噻二唑、2,5-雙 (n-壬基二硫) -1,3,4-噻二唑、2,5-雙 (1,1,3,3-四甲基丁基二硫) -1,3,4-噻二唑、3,5-雙 (n-己基二硫) -1,2,4-噻二唑、3,5-雙 (n-辛基二硫) -1,2,4-噻二唑、3,5-雙 (n-壬基二硫) -1,2,4-噻二唑、3,5-雙 (1,1,3,3-四甲基丁基二硫) -1,2,4-噻二唑、4,5-雙 (n-己基二硫) -1,2,3-噻二唑、4,5-雙 (n-辛基二硫) -1,2,3-噻二唑、4,5-雙 (n-壬基二硫) -1,2,3-噻二唑、4,5-雙 (1,1,3,3-四甲基丁基二硫) -1,2,3-噻二唑等為佳。

硫代磷酸酯係例如烷基三硫代亞磷酸酯、芳基或烷基芳基硫代磷酸酯、二月桂基二硫代磷酸鋅等，特別是月桂基三硫代亞磷酸酯、三苯基硫代磷酸酯為佳。

烷基胺硫甲醯基化合物係例如下述式(6)、(7)。

[化 2]



上述式中、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^{10}$  係各自表示獨立之碳數 1~20 之烷基。 $\text{R}^{11}$  係表示碳數 1~20 之亞烷基。

該烷基胺硫甲醯基化合物係例如硫化雙(二甲基胺硫甲醯)、硫化雙(二丁基胺硫甲醯)、硫化雙(二甲基胺硫甲醯)、硫化雙(二丁基胺硫甲醯)、硫化雙(二戊基胺硫甲醯)、硫化雙(二辛基胺硫甲醯)、及甲撐雙(二丁基二硫代胺基甲酸酯)等為佳。

又，硫代胺基甲酸酯化合物係例如二烷基二硫代胺基甲酸鋅(dialkyldithiocarbamate)、硫代砒類化合物係例如五硫化磷與蒾烯之反應物，二烷基硫代二丙酸酯化合物係例如二月桂基硫代二丙酸酯、二硬脂基硫代二丙酸酯等。

上述之特定的硫化物存在於潤滑油組成物中，故可使

引擎零件等之腐蝕大幅地減少。

但是，上述之硫化物的摻含量係必須包含化合物中之 -C-S-C- 鍵結之硫換算量以組成物全量基準為 0.3 質量 % 以下。包含 -C-S-C- 鍵結之硫換算量超過 0.3 質量 %，則反而對於引擎零件等之腐蝕性增加。該硫換算量係 0.05 ~ 0.2 質量 % 為佳。

又，硫化物係不含 -C-S<sub>x</sub>-C- 鍵結（x 係 2 以上之整數）為佳。具有所謂之多硫化物構造之硫化物係以對於引擎零件等之腐蝕性之點而言為不佳。特別是生物燃料之存在下係增加銅與鉛之溶出量。

本發明之潤滑油組成物係摻合鹼土類金屬系清潔劑為佳。

鹼土類金屬系清潔劑，適宜地可例如鹼土類金屬磺酸鹽、鹼土類金屬酚鹽、鹼土類金屬水楊酸鹽及由此等中選出之 2 種以上的混合物。

鹼土類金屬磺酸鹽，可例如將分子量為 300 ~ 1,500、較佳為 400 ~ 700 的烷基芳香族化合物經由磺化而得到的烷基芳香族磺酸的鹼土類金屬鹽，特別是鎂鹽及 / 或鈣鹽等，其中以鈣鹽較適於使用。

鹼土類金屬酚鹽，可列舉烷基酚、烷基酚硫化物、烷基酚之曼尼希（Mannich）反應物的鹼土類金屬鹽，特別是鎂鹽及 / 或鈣鹽等，其中亦以鈣鹽較適於使用。

鹼土類金屬水楊酸鹽，可例如烷基水楊酸的鹼土類金屬鹽、特別是鎂鹽及 / 或鈣鹽等，其中亦以鈣鹽較適於使

用。構成前述鹼土類金屬系清潔劑的烷基，以碳數 4～30 者為佳、較佳為 6～18 的直鏈或分支烷基，此等可為直鏈或分支。又。此等亦可為 1 級烷基、2 級烷基或 3 級烷基。

又，作為鹼土類金屬磺酸鹽、鹼土類金屬酚鹽及鹼土類金屬水楊酸鹽，係使前述的烷基芳香族磺酸、烷基酚、烷基酚硫化物、烷基酚之曼尼希（Mannich）反應物、烷基水楊酸等直接與鎂及/或鈣之鹼土類金屬的氧化物與氫氧化物等的鹼土類金屬鹼反應，或藉由一度使鈉鹽或鉀鹽等之鹼金屬鹽被取代為鹼土類金屬鹽等而可得到之中性鹼土類金屬磺酸鹽、中性鹼土類金屬酚鹽及中性鹼土類金屬水楊酸鹽，但不僅如此，亦含有鹼性鹼土類金屬磺酸鹽、鹼性鹼土類金屬酚鹽及鹼性鹼土類金屬水楊酸鹽，其係中性鹼土類金屬磺酸鹽、中性鹼土類金屬酚鹽及中性鹼土類金屬水楊酸鹽在水的存在下與過剩的鹼土類金屬鹽或鹼土類金屬鹼經由加熱可得；或含有高鹼性鹼土類金屬磺酸鹽、高鹼性鹼土類金屬酚鹽及高鹼性鹼土類金屬水楊酸鹽，其係使中性鹼土類金屬磺酸鹽、中性鹼土類金屬酚鹽及中性鹼土類金屬水楊酸鹽在碳酸氣體的存在下與鹼土類金屬之碳酸鹽或硼酸鹽反應而可得。

本發明中，鹼土類金屬系清潔劑之摻含量，以鹼土類金屬換算量為 0.35 質量%以下、較佳為 0.01～0.35 質量%、更佳為 0.1～0.35 質量%。鹼土類金屬系清潔劑的摻含量為 0.01 質量%以上時，成為具有氧化穩定性、鹼值維持

性及高溫清潔性之更優異的潤滑油組成物。另一方面，鹼土類金屬系清潔劑的摻合量超過 0.35 質量 % 時，恐有引起淨化排出氣體之觸媒的性能降低之虞。又，應用於附有 DPF 的柴油機時，對 DPF 的灰分附著量變多，有使 DPF 之使用壽命變短之虞。

於本發明之潤滑油組成物中，作為抗氧化劑係以摻合酚系抗氧化劑及 / 或胺系抗氧化劑為佳。

作為酚系抗氧化劑，可列舉如十八基 -3- ( 3,5-二 -tert-丁基 -4-羥基苯基 ) 丙酸酯、4,4'-伸甲基雙 ( 2,6-二 -t-丁基酚 ) ； 4,4'-雙 ( 2,6-二 -t-丁基酚 ) ； 4,4'-雙 ( 2-甲基 -6-t-丁基酚 ) ； 2,2'-伸甲基雙 ( 4-乙基 -6-t-丁基酚 ) ； 2,2'-伸甲基雙 ( 4-甲基 -6-t-丁基酚 ) ； 4,4'-亞丁基雙 ( 3-甲基 -6-t-丁基酚 ) ； 4,4'-異亞丙基雙 ( 2,6-二 -t-丁基酚 ) ； 2,2'-伸甲基雙 ( 4-甲基 -6-壬基酚 ) ； 2,2'-異亞丁基雙 ( 4,6-二甲基酚 ) ； 2,2'-伸甲基雙 ( 4-甲基 -6-環己基酚 ) ； 2,6-二 -t-丁基 -4-甲基酚 ； 2,6-二 -t-丁基 -4-乙基酚 ； 2,4-二甲基 -6-t-丁基酚 ； 2,6-二 -t-戊基 -p-甲酚 ； 2,6-二 -t-丁基 -4- ( N,N'-二甲基胺基甲基酚 ) ； 4,4'-硫代雙 ( 2-甲基 -6-t-丁基酚 ) ； 4,4'-硫代雙 ( 3-甲基 -6-t-丁基酚 ) ； 2,2'-硫代雙 ( 4-甲基 -6-t-丁基酚 ) ； 硫化雙 ( 3-甲基 -4-羥基 -5-t-丁基苄基 ) ； 硫化雙 ( 3,5-二 -t-丁基 -4-羥基苯甲醯 ) ； n-辛基 -3- ( 4-羥基 -3,5-二 -t-丁基苯基 ) 丙酸酯、n-十八基 -3- ( 4-羥基 -3,5-二 -t-丁基苯基 ) 丙酸酯 ； 2,2'-硫代 [ 二乙基 -雙 -3- ( 3,5-二 -t-丁基 -4-羥基苯基 ) 丙酸酯 ] 等。

此等中，尤其雙酚系及含酯基之酚系者為合適。

又，胺系抗氧化劑，可例如單辛基二苯基胺；單壬基二苯基胺等的單烷基二苯基胺系、4,4'-二丁基二苯基胺；4,4'-二戊基二苯基胺；4,4'-二己基二苯基胺；4,4'-二庚基二苯基胺；4,4'-二辛基二苯基胺；4,4'-二壬基二苯基胺等的二烷基二苯基胺系、四丁基二苯基胺；四己基二苯基胺；四辛基二苯基胺；四壬基二苯基胺等的聚烷基二苯基胺系、及萘胺系者，具體地有 $\alpha$ -萘胺；苯基- $\alpha$ -萘胺；又，丁基苯基- $\alpha$ -萘胺；戊基苯基- $\alpha$ -萘胺；己基苯基- $\alpha$ -萘胺；庚基苯基- $\alpha$ -萘胺；辛基苯基- $\alpha$ -萘胺；壬基苯基- $\alpha$ -萘胺等的烷基取代之苯基- $\alpha$ -萘胺等。此等中以二烷基二苯基胺系及萘胺系者為合適。

又，其它的抗氧化劑係亦可使用鉬胺錯合物系抗氧化劑。作為鉬胺錯合物系抗氧化劑，有6元的鉬化合物，具體地係使三氧化鉬及/或鉬酸與胺化合物反應而成者，例如可使用於日本特開2003-252887號公報中記載之製造方法求得的化合物。作為與6元之鉬化合物反應的胺化合物，係無特別限制，而具體地係可例如單胺、二胺、聚胺及烷醇胺。更具體地係可例示甲胺、乙胺、二甲胺、二乙胺、甲基乙基胺、甲基丙基胺等的具有碳數1~30之烷基（此等之烷基可為直鏈狀或分支狀）的烷基胺；乙烯基胺、丙烯基胺、丁烯基胺、辛烯基胺、及油烯基胺等的具有碳數2~30之烯基（此等之烯基可為直鏈狀或分支狀）的烯基胺；甲醇胺、乙醇胺、甲醇乙醇胺、甲醇丙醇胺等的具

有碳數 1~30 之烷醇（此等之烷醇可為直鏈狀或分支狀）的烷醇胺；亞甲二胺、乙二胺、丙二胺及丁二胺等的具有碳數 1~30 之伸烷基的伸烷基二胺；二乙三胺、三乙四胺、四乙五胺、五乙六胺等的聚胺；十一基二乙胺、十一基二乙醇胺、十二基二丙醇胺、油烯基二乙醇胺、油烯基丙二胺、硬脂醯四乙五胺等的上述單胺、二胺、聚胺中具有碳數 8~20 之烷基或烯基的化合物或咪唑啉等的雜環化合物；此等化合物的環氧烷加成物；及此等混合物等。又，可例示日本特公平 3-22438 號公報及特開 2004-2866 號公報中所記載之琥珀酸醯亞胺之含硫之鉬錯合物等。

上述之抗氧化劑的摻含量，以組成物全量基準計為 0.3 質量%以上為佳、0.5 質量%以上更佳。另一方面，超過 2 質量%時，有變成不溶於潤滑油基油之虞。因此，抗氧化劑的配合量以組成物全量基準計為 0.3~2 質量%的範圍為佳。

於本發明之潤滑油組成物中，在不損及本發明之效果的範圍內，必要時亦可摻合其它的摻合劑，例如黏度指數提昇劑、流動點下降劑、抗磨劑、無灰系摩擦減低劑、防鏽劑、金屬惰性化劑、界面活性劑、及消泡劑等。

黏度指數提昇劑，可例如聚甲基丙烯酸酯、分散型聚甲基丙烯酸酯、烯烴系共聚物（例如，乙烯-丙烯共聚物等）、分散型烯烴系共聚物、苯乙烯系共聚物（例如，苯乙烯-二烯共聚物、苯乙烯-異戊二烯共聚物等）等。此等黏度指數提昇劑的摻含量，以摻合效果之觀點而言，以組

成物全量基準計為 0.5~15 質量%左右、較佳為 1~10 質量%。

流動點下降劑，可例如質量平均分子量為 5000~50,000 左右的聚甲基丙烯酸酯等。

抗磨劑，可例如二硫代磷酸鋅、二硫代胺甲酸鋅、磷酸鋅、二硫化物類、硫化烯烴類、硫化油脂類、硫化酯類、硫代碳酸酯類、硫代胺基甲酸酯類（例如，Mo-DTC）等的含硫之化合物；亞磷酸酯類、磷酸酯類、膦酸酯類、及此等胺鹽或金屬鹽等的含磷之化合物；硫代亞磷酸酯類、硫代磷酸酯類（例如，Mo-DTP）、硫代膦酸酯類、及此等胺鹽或金屬鹽等的含硫及磷之抗磨劑。但是，此等係具有對於引擎零件等之腐蝕性增加之慮，故必須留意與本發明中上述之硫化合物之合併使用。

無灰系摩擦減低劑係例如單型或雙型之聚丁烯基琥珀酸鹽亞胺及／或該硼化物、苯甲鹽胺、聚烯基胺等，質量平均分子量為具有 700~3500 之聚丁烯基的聚丁烯基琥珀酸鹽亞胺為佳。其它，例如於分子中至少具有 1 個之碳數 6~30 之烷基或烯基、脂肪酸、脂肪族醇、脂肪族醚、脂肪族酯、脂肪族胺及脂肪族鹽胺等。

作為無灰系分散劑，係無灰系分散劑之含有比例對於基油 100 質量份而言，0.5~10 質量份為佳。

作為防鏽劑，可例如石油磺酸鹽、烷基苯磺酸鹽、二壬基萘磺酸鹽、烯基琥珀酸酯、多元醇酯等。此等防鏽劑的摻合量，以摻合效果之觀點而言以組成物全量基準計，

一般為 0.01~1 質量%左右、較佳為 0.05~0.5 質量%。

作為金屬惰性化劑（銅腐蝕防止劑），可例如苯并三唑系、甲苯基三唑系、噻二唑系、咪唑系及嘧啶系化合物等。於此之中以苯并三唑系化合物為佳。因摻合金屬惰性化劑，故可抑制引擎零件之金屬腐蝕及氧化劣化。這種金屬惰性化劑係與前述之所定的硫化合物合併使用為佳。

此等金屬惰性化劑的摻合量，以摻合效果之觀點而言，以組成物全量基準計較佳為 0.01~0.1 質量%、更佳為 0.03~0.05 質量%。

界面活性劑，可例如聚氧化乙烯烷基醚、聚氧化乙烯烷基苯基醚及聚氧化乙烯烷基萘基醚等的聚烷二醇系非離子性界面活性劑等。

消泡劑，可例如矽油、氟矽油及氟烷基醚等，以消泡效果及經濟性之平衡等之觀點而言，依據組成物全量以摻合 0.005~0.1 質量%左右為佳。

本發明之潤滑油組成物中，硫含量以組成物全量基準計為 0.5 質量%以下為佳、0.3 質量%以下較佳、更佳為 0.2 質量%以下。硫含量為 0.5 質量%以下時，可有效地抑制淨化排出氣體之觸媒的性能降低。

本發明之潤滑油組成物中，磷含量以組成物全量基準計為 0.12 質量%以下為佳、較佳為 0.1 質量%以下。磷含量為 0.12 質量%以下時，可有效地抑制淨化排出氣體之觸媒的性能降低。

又，本發明之潤滑油組成物中，硫酸灰分以 1.1 質量

%以下爲佳、1 質量%以下爲較佳。硫酸灰分爲 1.1 質量%以下時，可有效地抑制淨化排出氣體之觸媒的性能降低。又，於柴油機中，於 DPF 之過濾器堆積的灰分量少，可抑制該過濾器之灰分堵塞，使 DPF 之壽命變長。又，此硫酸灰分係指於燃燒試料生成之碳化殘留物中加入硫酸後進行加熱成爲恆量的灰分，一般爲用於了解潤滑油組成物中之金屬系摻合劑大約的量而使用。具體地，藉由 JIS K 2272 之「5.硫酸灰分試驗方法」中所規定之方法來測定。

又，內燃機中潤滑油的蒸發性增大，係招致潤滑油本身的消耗量增加且因此而潤滑油壽命降低、進而引起對排出氣體觸媒的飛散量增大導致觸媒能力、壽命的降低。從此觀點而言，本發明之潤滑油組成物中，依據 JPI (Japan Petroleum Institute, 以下相同) -5S-41-93 所測定之 NOACK 蒸發量以 15 質量%以下爲佳、較佳爲 13 質量%以下、更佳爲 10 質量%以下。

## 【實施方式】

### [實施例]

接著，藉由實施例進一步詳細說明本發明，但本發明不受此等例子給任何限定。

### [實施例 1～2、比較例 1～4]

調製具有表 1 中所示之摻合組成的潤滑油組成物，進行以下所示之腐蝕性試驗。又，於潤滑油組成物之調製使

用的各成分之種類，係如下述。

(1) 基油：氫化純化基油、 $40^{\circ}\text{C}$  動黏度  $20.4\text{mm}^2/\text{s}$ 、 $100^{\circ}\text{C}$  動黏度  $4.28\text{mm}^2/\text{s}$ 、黏度指數 116、%CA 0.0、硫含量低於 20 質量 ppm

(2) 黏度指數提昇劑：OCP、質量平均分子量 800,000

(3) 流動點下降劑：聚烷基甲基丙烯酸酯、質量平均分子量 60,000

(4) 金屬系清潔劑：高鹼性鈣水楊酸鹽、鹼值（過氯酸法） $225\text{mgKOH/g}$ 、鈣含量 7.8 質量%、硫含量 0.3 質量%

(5) 聚丁烯基琥珀酸單鹽亞胺 A：聚丁烯基的數平均分子量 1000、氮含量 1.2 質量%、硼含量 1.3 質量%

(6) 聚丁烯基琥珀酸雙鹽亞胺 B：聚丁烯基的數平均分子量 2000、氮含量 1.2 質量%

(7) 酚系抗氧化劑：十八基 3-(3,5-tert-丁基-4-羥基苯基)丙酸酯

(8) 胺系抗氧化劑：二烷基二苯基胺、氮含量 4.62 質量%

(9) 二烷基二硫代磷酸鋅：Zn 含量 9.0 質量%、磷含量 8.2 質量%、硫含量 17.1 質量%、烷基：第 2 級丁基與第 2 級己基的混合物

(10) 硫系抗氧化劑 A：伸甲基雙(二丁基二硫代胺基甲酸酯)

( 11 ) 硫系抗氧化劑 B : 雙十三烷基硫代二丙酸酯

( 12 ) 硫系抗氧化劑 C : 二 -t- 十二烷基三硫化物

( 13 ) 硫系抗氧化劑 D : MoDTC

( 14 ) 銅腐蝕防止劑 : 1-[N,N-雙 ( 2-乙基己基 ) 胺基甲基]甲基苯并三唑

( 15 ) 消泡劑 : 聚矽氧烷類消泡劑

關於各潤滑油組成物的性質測定及腐蝕性試驗，如以下地進行。

( 鈣含量 )

依據 JPI-5S-38-92 進行測定。

( 硫含量 )

依據 JIS K2541 進行測定。

( 磷含量 )

依據 JPI-5S-38-92 進行測定。

( 硫酸灰分 )

依據 JIS K2272 進行測定。

( 腐蝕性試驗 )

作為試驗用的潤滑油組成物，假設內燃機內之燃料與潤滑油的混合比例，對於前述之各潤滑油組成物（新油）使用摻合生物燃料（經由甲基醇將菜籽油進行酯交換而得到之燃料）10 質量%的混合油。

腐蝕性試驗係將作為試料之各 100g 的混合油填充於玻璃容器（直徑 40mm×高 300mm）之後，將油溫保持於

125℃，於大氣為 88ml/min 之條件下，注入 168 小時。之後，於試料油中溶出之銅（Cu）與鉛（Pb）之量以等離子體發射光譜分析（ICP）測定。

又，作為參考例係即使不混合生物燃料之潤滑油組成物，也可進行相同之腐蝕性試驗。

各潤滑油組成物的性質及腐蝕性試驗的結果如表 1 所示。

表 1

|               | 實施例 1                    | 實施例 2  | 比較例 1  | 比較例 2  | 比較例 3  | 比較例 4  | 參考例 1  | 參考例 2  |
|---------------|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 摻合組成<br>(質量%) | 基油                       | 80.40  | 79.30  | 80.65  | 80.30  | 79.65  | 80.65  | 80.30  |
|               | 黏度指數提昇劑                  | 4.00   | 4.00   | 4.00   | 4.00   | 4.00   | 4.00   | 4.00   |
|               | 流動點下降劑                   | 0.20   | 0.20   | 0.20   | 0.20   | 0.20   | 0.20   | 0.20   |
|               | 金屬系清潔劑                   | 2.60   | 2.60   | 2.60   | 2.60   | 2.60   | 2.60   | 2.60   |
|               | 聚丁烯基琥珀酸單酯亞胺 A            | 1.60   | 1.60   | 1.60   | 1.60   | 1.60   | 1.60   | 1.60   |
|               | 聚丁烯基琥珀酸雙酯亞胺 B            | 7.80   | 7.80   | 7.80   | 7.80   | 7.80   | 7.80   | 7.80   |
|               | 酚系抗氧化劑                   | 1.10   | 1.10   | 1.10   | 1.10   | 1.10   | 1.10   | 1.10   |
|               | 胺系抗氧化劑                   | 0.50   | 0.50   | 0.50   | 0.50   | 0.50   | 0.50   | 0.50   |
|               | 二烷基二硫代磷酸鋅                | 1.20   | 1.20   | 1.20   | 1.20   | 1.20   | 1.20   | 1.20   |
|               | 硫系抗氧化劑 A                 | 0.25   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 1.00   | 0.00   | 0.00   |
|               | 硫系抗氧化劑 B                 | 0.00   | 1.35   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
|               | 硫系抗氧化劑 C                 | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.35   | 0.00   | 0.00   | 0.35   |
|               | 硫系抗氧化劑 D                 | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
|               | 銅腐蝕防止劑                   | 0.05   | 0.05   | 0.05   | 0.05   | 0.05   | 0.05   | 0.05   |
|               | 消泡劑                      | 0.30   | 0.30   | 0.30   | 0.30   | 0.30   | 0.30   | 0.30   |
| 組成物<br>的性質    | 合計                       | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |
|               | 鈣含量 (質量%)                | 0.22   | 0.22   | 0.22   | 0.22   | 0.22   | 0.22   | 0.22   |
|               | 硫含量 (質量%)                | 0.35   | 0.33   | 0.25   | 0.33   | 0.31   | 0.25   | 0.33   |
|               | 磷含量 (質量%)                | 0.11   | 0.11   | 0.11   | 0.11   | 0.11   | 0.11   | 0.11   |
|               | 硫酸灰分 (質量%)               | 1.02   | 1.02   | 1.02   | 1.02   | 1.02   | 1.02   | 1.02   |
| 腐蝕性<br>試驗     | 基於C-S-C-鍵結之硫的含量<br>(質量%) | 0.10   | 0.08   | 0.00   | 0.08   | 0.06   | 0.00   | 0.08   |
|               | Cu 溶出量 (質量 ppm)          | 6      | 6      | 11     | 31     | 68     | 8      | 6      |
|               | Pb 溶出量 (質量 ppm)          | 43     | 32     | 77     | 158    | 488    | 75     | 70     |

## [評估結果]

如表 1 之腐蝕性試驗結果可知地，使用本發明之潤滑油組成物的實施例 1~2 中可知即使適用於摻合生物燃料之潤滑油組成物，銅（Cu）與鉛（Pb）之溶出量為少。特別是，即使與不摻合如參考例 1、2 之生物燃料之系比較，鉛之溶出量少者係應特別寫出。

另一方面，不摻合如比較例 1 之本發明中特定之硫化化合物，則銅與鉛之溶出量為多。又，即使硫化化合物被摻合，則如比較例 2、3 之聚硫化物等、銅與鉛之溶出量係增加。

又，即使本發明中特定之硫化化合物被摻合，如比較例 4 之該量增多，則銅之溶出量增加。

空白頁

### 七、申請專利範圍：

1. 一種潤滑油組成物，其係內燃機所使用之潤滑油組成物，該內燃機係使用含有選自於天然油脂、天然油脂之氫化處理物、天然油脂之酯交換物及天然油脂之酯交換物之氫化處理物中至少一種之燃料，其特徵係於基油中摻合含有至少一種之  $-C-S-C-$  鍵結的硫化物，且含於前述  $-C-S-C-$  鍵結之硫以組成物全量基準為 0.3 質量% 以下，以及以組成物全量基準 0.3 質量% 以上摻合苯酚系抗氧化劑及/或胺系抗氧化劑。

2. 如申請專利範圍第 1 項之潤滑油組成物，其中前述硫化物不含  $-C-S_x-C-$  鍵結（式中、 $x$  係 2 以上之整數）。

3. 如申請專利範圍第 1 項之潤滑油組成物，其係摻合有鹼土類金屬系清潔劑 0.35 質量% 以下。

4. 如申請專利範圍第 1 項之潤滑油組成物，其中磷含量以組成物基準為 0.12 質量% 以下。

5. 如申請專利範圍第 1 項之潤滑油組成物，其中硫酸灰分為 1.1 質量% 以下。

6. 如申請專利範圍第 1 項之潤滑油組成物，其中硫含量以組成物全量基準為 0.5 質量% 以下。