

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-238514

(P2004-238514A)

(43) 公開日 平成16年8月26日(2004.8.26)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 1 O M 169/04	C 1 O M 169/04	4 H 1 O 4
C 1 O M 101/02	C 1 O M 101/02	
C 1 O M 129/76	C 1 O M 129/76	
C 1 O M 135/36	C 1 O M 135/36	
C 1 O M 137/04	C 1 O M 137/04	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-29498 (P2003-29498)	(71) 出願人	304003860
(22) 出願日	平成15年2月6日(2003.2.6)		株式会社ジャパンエナジー
			東京都港区虎ノ門二丁目10番1号
		(74) 代理人	100090941
			弁理士 藤野 清也
		(74) 代理人	100076244
			弁理士 藤野 清規
		(74) 代理人	100113837
			弁理士 吉見 京子
		(74) 代理人	100127421
			弁理士 後藤 さなえ
		(72) 発明者	内藤 康司
			埼玉県戸田市新曽南三丁目17番35号
			株式会社ジャパンエナジー内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 超低硫黄分内燃機関用潤滑油

(57) 【要約】

【課題】超低硫黄分で、清浄性、耐摩耗性、酸化安定性及び腐食防止性に優れた内燃機関用潤滑油を提供すること。

【解決手段】硫黄分100ppm以下の鉱油系基油及び／又は合成油基油に、Caサリシレート及び／又はMgサリシレート、リン酸エステル、及びポリサルファニルチアジアゾールを添加することで得られる硫黄分500ppm以下の超低硫黄分内燃機関用潤滑油。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硫黄分 100 ppm 以下の鉱油系基油及び／又は合成油基油に、Ca サリシレート及び／又は Mg サリシレート、リン酸エステル、及びポリサルファニルチアジアゾールを含有させたことを特徴とする硫黄分 500 ppm 以下の超低硫黄分内燃機関用潤滑油。

【請求項 2】

ポリサルファニルチアジアゾールを、潤滑油全質量基準で、0.02～0.1 質量% 含有させた請求項 1 に記載の超低硫黄分内燃機関用潤滑油。

【請求項 3】

リン酸エステルがトリフェニルホスフェートである請求項 1 また 2 に記載の超低硫黄分内燃機関用潤滑油。 10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、硫黄分が少なく、かつ清浄性、耐摩耗性、酸化安定性及び腐食防止性に優れた内燃機関用潤滑油に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、エンジンには排出ガス中の環境汚染物質（SO_xやNO_xなど）の低減が強く求められている。今後更に低減を達成するにはエンジン自体からの低減はもとより、後処理装置を加えた全体システムによる低減が必要となってくる。NO_xの排出を低減する後処理手段としてNO_x低減触媒が検討されているが、これに用いられる触媒は排出ガス中の硫黄分により性能が大きく影響される。すなわち燃料及びエンジン油に含有している硫黄分がNO_x低減触媒の性能を劣化させ長期間の使用が困難となる。排出ガスの一部として排出されるエンジン油の油消費量は、燃料消費量の約 1/1000 であると言われていることから、現状の平均的な硫黄含有量である 0.5 質量% 硫黄分のエンジン油を用いた場合、燃料中の硫黄分を 0 としても、排出ガスに関与する油全体での硫黄分は 5 質量 ppm 程度となり、これが触媒に影響してしまう。 20

【0003】

エンジン油は 0.5 質量% 前後の硫黄分を含有している。これらの硫黄分は、基油及び添加剤それぞれに含有されている。さらに、エンジン油の耐摩耗性を向上する添加剤としてジチオリン酸亜鉛（以下 ZnDTP）が一般的に広く用いられている。ZnDTP は、通常リン量で 0.1 質量% 程度添加され、この量のリン添加により硫黄分が 0.2 質量% 入ってくる。したがって、NO_x低減触媒の長寿命化を図るためには、ZnDTP の添加量を低減するか、あるいは添加しないことが求められる。しかしながら、こうするとエンジン油としての耐摩耗性や酸化安定性などの実用性能を十分維持できないという問題が生じる。 30

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、超低硫黄分でNO_x低減触媒を搭載する内燃機関に好適に使用でき、かつ清浄性、耐摩耗性、酸化安定性及び腐食防止性に優れた内燃機関用潤滑油を提供することを課題とする。 40

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を進め、特定の基油と添加剤を組み合わせることで、従来のエンジン油の 1/10 以下である硫黄分 500 ppm 以下の低硫黄分エンジン油が製造できるか検討を行った。その結果、基油として硫黄分 100 ppm 以下の鉱油及び又は合成油を用い、添加剤として Ca サリシレート又は Mg サリシレートの内少なくとも一つを添加し、かつリン酸エステルとポリサルファニルチアジアゾールを添加することで硫黄分 500 ppm 以下の超低硫黄分内燃機関用潤滑油が得られ、上記課題を 50

解決することを見いだした。本発明はかかる知見に基づきなされたものである。

【0006】

すなわち、本発明は、硫黄分100ppm以下の鉱油系基油及び／又は合成油基油に、Caサリシレート及び／又はMgサリシレート、リン酸エステル、及びポリサルファニルチアジアゾールを含有させた硫黄分500ppm以下の超低硫黄分内燃機関用潤滑油である。

ポリサルファニルチアジアゾールは、潤滑油全質量基準で、0.02～0.1質量%含有させることが好ましく、また、リン酸エステルとしてはトリフェニルホスフェートを用いることが好ましい。

【0007】

10

【発明の実施の形態】

本発明における硫黄分100ppm以下の鉱油系基油は、ワックスの水素化異性化して得られた異性化油、あるいは重質油の水素化分解で得られた分解油の適当な留分を溶剤脱ロウまたは水素化脱ロウすることにより得ることができる。このようにして得られた鉱油系基油は、単独で、あるいは複数の鉱油を混合した基油を使用することができる。硫黄分は、単独で、あるいは複数の鉱油を混合して基油としたとき、100ppm以下、好ましくは80ppm以下、より好ましくは50ppm以下であればよく、少ないほど好ましく、添加剤配合のフレキシビリティも広がる。

【0008】

また、合成油基油としては、αオレフィンのオリゴマー、アジピン酸などの二塩基酸とモノオールから合成されるジエステル、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどのポリオールと1価塩基酸から合成されるポリオールエステル、アルキルベンゼン及びこれらの混合油等が使用できる。上記合成油基油は、通常硫黄分を含有していない。

20

さらに、鉱油系基油と合成油基油とを適宜混合して用いることもできる。鉱油系基油と合成油基油とを混合したものも、硫黄分100ppm以下については、複数の鉱油を混合した鉱油系基油の場合と同様である。

【0009】

本発明に使用するCaサリシレート及びMgサリシレートは市販されている添加剤を用いることができ、Caサリシレートについては、Ca含有量が2.0～12質量%、全塩基価（JIS K 2501規定の過塩素酸法）が60～330 mg KOH/gのものが好適である。また、Mgサリシレートについては、Mg含有量5.0～10.0質量%、全塩基価（JIS K 2501規定の過塩素酸法）が250～450 mg KOH/g程度のものが好ましく使用できる。

30

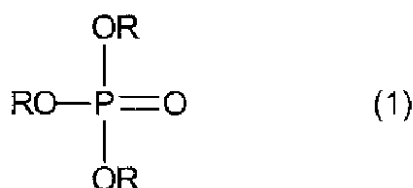
Caサリシレート及び／又はMgサリシレートの添加量は、基油100質量部に対して0.5～5.0質量%添加することが好ましく、いわゆる清浄分散剤として、スラッジの生成抑制と分散をはかる。

【0010】

本発明に使用するリン酸エステルは、次の一般式（1）で示される化合物である。

【化1】

40



式中、Rは、炭素数3～10の炭化水素基、フェニル基、又はフェニル基の1～3個の水素原子がメチル基及び／又はエチル基で置換された芳香族炭化水素基であり、3個のRは

50

同一であっても、1～3個が異なっているいてもよい。好ましい化合物として、具体的には、トリブチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート等が挙げら、中でもトリフェニルホスフェートが好ましい。

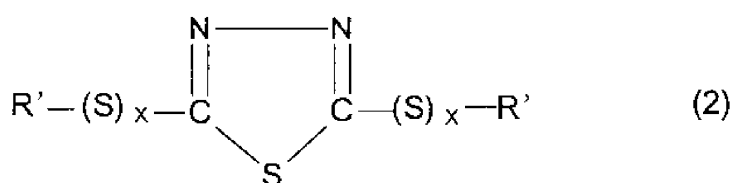
【0011】

リン酸エステルは、潤滑油全質量基準で、リン量として10～1000質量ppm、特に、10～500質量ppm添加することが好ましく、耐摩耗性の機能向上に資する。10質量ppm未満では所望の効果が得られない。一方、1000質量ppmを超えて添加しても、添加量の増加に見合う効果の向上が認められず、さらに、排出ガス中のリン化合物の量が増加してNO_x低減触媒の寿命に悪影響を及ぼすこともある。

【0012】

本発明に使用するポリサルファニルチアジアゾールは、次の一般式(2)で示される化合物である。

【化2】



式中、R'は炭素数3～18の炭化水素基、Xは2～6の正数を示し、2個のR'及び2個のXは、それぞれ同一であっても、異なっているいてもよい。

添加量は、潤滑油全質量基準で、0.02～0.1質量%が好ましく、0.02質量%を下回ると腐食防止性が悪化し、0.1質量%を越えると硫黄分が増大してしまう。

【0013】

本発明の超低硫黄分内燃機関用潤滑油は、上記の基油、Caサリシレート及び／又はMgサリシレート、リン酸エステル及びポリサルファニルチアジアゾールからなるものであるが、環境汚染物質(SO_xやNO_xなど)排出の低減、NO_x低減触媒の長寿命化を図るために、含有される硫黄分を500ppm以下とする。

【0014】

さらに、本発明の内燃機関用潤滑油には、エンジン油として通常用いられるコハク酸イミド、コハク酸エステル、ヒドロキシベンジルアミン等の分散剤、フェノール系、アミン系等の酸化防止剤、オレフィンコポリマー、ポリメタクリレート等の粘度指数向上剤及びシリコン系等の消泡剤、流動点降下剤等を適宜添加できる。

【0015】

【実施例】

次に、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

【0016】

硫黄分100ppm以下の基油は、下記の方法で得た。沸点400～550℃のスラックワックスをNi-Mo担持アルミナ触媒の存在下に、水素分圧80kg/cm²、温度390℃、LHSV 0.5hr⁻¹の反応条件で水素化異性化した。得られた異性化油を蒸留し、350℃以下の留分を留去して得られた留分を、MEK／トルエン混合溶媒を用いて-20℃で溶剤脱蠟して基油1を得た。得られた基油1の性状を表1に示す。また、通常用いられる硫黄分100ppm以上の基油(基油2及び基油3)についても併せて表1に示す。

【0017】

【表1】

10

20

30

40

		基油 1	基油 2	基油 3
動粘度 (40℃)	mm ² /s	22.56	26.36	94.02
動粘度 (100℃)	mm ² /s	4.906	4.835	10.65
粘度指数		147	104	96
硫黄分	ppm	19	1000	1300

【0018】

表 2 に示すような割合で、表 1 の基油及び添加剤を混合して、実施例 1 及び 2 並びに比較例 1 ～ 5 のエンジン油を調製し、各エンジン油について、その性状、動粘度（40℃及び100℃）粘度指数及び硫黄分を測定した。

【0019】

【表 2】

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
基 油	基油 1	100	100			100	100	100
	基油 2			90	87			
	基油 3			10	13			
添 加 剤	Ca サリレート	4.5	4.5			4.5	4.5	4.5
	Ca フェネート			3.3	3.3			
	Ca スルホネート			0.8	0.8			
	ZnDTP			1.2				
	トリフェニルフォスフェート	0.3	0.3			0.3	0.3	0.3
	ポリサルファニルチアゾール	0.02	0.1				0.01	
	ベンゾトリアゾール誘導体							0.5
	酸化防止剤	1	1	0.5	0.5	1	1	1
	コハク酸イミド	5	5	5	5	5	5	5
	粘度指数向上剤	11	11	5.5	5.5	11	11	11
	流動点降下剤	0.3	0.3	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3
	消泡剤	5ppm	5ppm	5ppm	5ppm	5ppm	5ppm	5ppm
性 状	動粘度 (40℃)mm ² /s	61.26	60.55	67.87	72.82	60.76	61.15	60.70
	動粘度 (100℃)mm ² /s	11.49	11.41	10.50	11.08	11.45	11.48	11.38
	粘度指数	185	186	142	143	186	185	184
	硫黄分 ppm	170	480	4370	2200	120	140	120

基油の配合割合、添加剤の添加量は、消泡剤を除いて、基油 100 質量部に対する質量部で示す。

【0020】

表 2 に示す内燃機関用潤滑油組成物について、下記の評価を実施しエンジン油としての性能を確認した。その結果を表 3 に示す。

清浄性：TD25 清浄性試験方法（JASO M336）

動弁系摩耗防止性：4D34T4 動弁系摩耗試験方法（JASO M354）

酸化安定性試験：1GFE 高温酸化安定性試験方法（JASO M333）

腐食防止性：High Temperature Corrosion Bench Test（ASTM D6594）

【0021】

【表 3】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
TD25 性状試験							
TGF vol%	41.8		52.5	30.3			
リング 膠着	なし		なし	あり			
4D34T4 動弁系摩耗試験							
カム摩耗 μm	34.6		39.7	15			
1GFE 高温酸化試験							
96h 後粘度増加率 %	69		118				
腐食防止性							
油中 Cu 分 ppm	18	10	3	14	18	30	4
油中 Pb 分 ppm	67	8	82	7064	930	170	1262
油中 Sn 分 ppm	2	0	0	2	1	0	0

10

【0022】

実施例1は、硫黄分は高いがディーゼルエンジン油として実績のある比較例1と比較して同等以上のエンジン油性能を示している。さらに、ポリサルファニルチアジアゾールを増添した実施例2は、硫黄分が若干増加するが、より良好な腐食防止性を示した。

【0023】

比較例2は、比較例1からZnDTPを除去したものであるが、硫黄分は低減されるが清浄性試験でのリング膠着の発生、腐食防止性の悪化が認められた。また、実施例1のポリサルファニルチアジアゾールを除去した比較例3、ポリサルファニルチアジアゾールを0.01質量%添加した比較例4及びポリサルファニルチアジアゾールに替えてベンゾトリアゾール誘導体を添加した比較例5はいずれも腐食防止性の悪化、特にPbの著しい溶出増が認められた。

20

【0024】

以上の結果から明らかなように、基油として硫黄分100ppm以下の鉱油及び／又は合成油を用い、添加剤としてCaサリシレート及び／又はMgサリシレートを添加し、かつリン酸エステルとポリサルファニルチアジアゾールを添加することで、硫黄分500ppm以下の、実用性能に優れた超低硫黄分内燃機関用潤滑油が得られることが確認された。

30

【0025】

【発明の効果】

以上のような本発明の超低硫黄分内燃機関用潤滑油は、従来のエンジン油の1/10以下の硫黄含有量でありながら、清浄性、耐摩耗性、酸化安定性及び腐食防止性に優れた内燃機関用潤滑油で、NOx低減触媒が装着された内燃機関の低排出ガス特性を長期間に渡って持続できるという格別の効果を奏する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 1 0 M 159/22	C 1 0 M 159/22	
// C 1 0 N 10:04	C 1 0 N 10:04	
C 1 0 N 20:00	C 1 0 N 20:00	Z
C 1 0 N 30:04	C 1 0 N 30:04	
C 1 0 N 30:06	C 1 0 N 30:06	
C 1 0 N 30:10	C 1 0 N 30:10	
C 1 0 N 30:12	C 1 0 N 30:12	
C 1 0 N 40:25	C 1 0 N 40:25	

Fターム(参考) 4H104 BB24C BG19C BH03C DA02A DB06C EA21A EB02 FA02 LA02 LA03
LA05 LA06 PA41