

明 細 書

発明の名称：潤滑油用添加剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、リン含有化合物の金属塩を含む潤滑油用添加剤組成物に関する。

背景技術

[0002] 常温で固体または粘ちょうな液体であるジアルキルチオリン酸エステルあるいはジアルキルリン酸エステル等のリン含有化合物の金属塩は、製造・運搬時のハンドリング性が悪い、あるいは常温の基油に短時間に溶解することができない、溶解させた後の貯蔵安定性が悪い等の問題を有するため、アミン化合物等にあらかじめ溶解させ液状化する技術が提案されている（特許文献1参照）。しかし、これらアミン化合物等に溶解させたリン含有化合物の金属塩を潤滑油に添加した場合、ゴムシールを膨潤させる等の悪影響を与えるおそれがあるため、使用には大きな制限があった。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2004/003118号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、ゴムシールを膨潤させる等の悪影響がなく、しかも貯蔵安定性に優れた、常温で固体または粘ちょうな液体であるジアルキルチオリン酸エステルあるいはジアルキルリン酸エステルの金属塩を溶解した状態で含有する潤滑油用添加剤組成物を提供するものであり、併せて上記化合物を60℃以下の比較的低温で短時間に基油に溶解する潤滑油用添加剤組成物の製造方法を提供するものである。

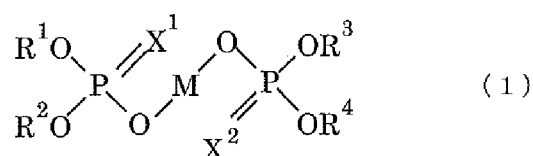
課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の炭化

水素系溶剤を用いることにより、リン含有化合物の金属塩を、高濃度でしかも 60℃以下の比較的低温で短時間に溶解させることができ、また溶解後の貯蔵安定性も良好であることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0006] すなわち、本発明は、100℃の動粘度が0.5～4.5mm²/s、%C_Aが3以下、および硫黄分含有量が0.05質量%以下である鉱油、炭化水素系合成油およびこれらの混合物から選ばれる炭化水素系溶剤に、一般式(1)で表されるリン含有化合物の金属塩を組成物全量基準で10～90質量%含有してなることを特徴とする潤滑油用添加剤組成物に関する。

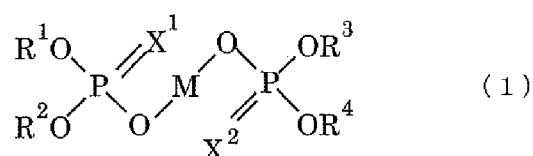
[化1]



(一般式(1)において、X¹およびX²は酸素または硫黄原子、R¹、R²、R³およびR⁴は、それぞれ個別に炭素数3～12の直鎖アルキル基で平均炭素数が5以上、Mは2価の金属原子を示す。)

[0007] また、本発明は、100℃の動粘度が0.5～4.5mm²/s、%C_Aが3以下、および硫黄分含有量が0.05質量%以下である鉱油、炭化水素系合成油およびこれらの混合物から選ばれる炭化水素系溶剤に、一般式(1)で表されるリン含有化合物の金属塩を組成物全量基準で10～90質量%溶解させることを特徴とする潤滑油用添加剤組成物の製造方法に関する。

[化2]



(一般式(1)において、X¹およびX²は酸素または硫黄原子、R¹、R²、R³およびR⁴は、それぞれ個別に炭素数3～12の直鎖アルキル基で平均炭素数が5以上、Mは2価の金属原子を示す。)

[0008] さらに、本発明は、上記潤滑油用添加剤組成物を含有することを特徴とする潤滑油組成物に関する。

発明の効果

[0009] 本発明の潤滑油用添加剤組成物は、60℃以下の比較的低温で短時間に製造することができ、ゴムシールを膨潤させる等の悪影響がなく、しかも貯蔵安定性に優れている。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明について詳述する。

本発明の潤滑油用添加剤組成物に用いる炭化水素系溶剤は、100℃の動粘度が0.5～4.5 mm²/s、%C_Aが3以下、および硫黄分含有量が0.05質量%以下である鉱油、炭化水素系合成油およびこれらの混合物から選ばれる溶剤である。

[0011] 鉱油としては、具体的には、原油を常圧蒸留して得られる常圧残油を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、水素化精製等の処理を1つ以上行って精製したもの、あるいはワックス異性化鉱油、フィッシャートロプシュプロセス等により製造されるGTL WAX（ガストウリキッドワックス）を異性化する手法で製造される潤滑油基油が例示できる。

[0012] 炭化水素系合成油としては、ポリブテン又はその水素化物；1-オクテンオリゴマー、1-デセンオリゴマー等のポリ- α -オレフィン又はその水素化物；アルキルナフタレン、アルキルベンゼン等の芳香族系合成油又はこれら2種以上の混合物が例示できる。

[0013] 本発明に用いる炭化水素系溶剤としては、鉱油、炭化水素系合成油又はこれらの中から選ばれる2種以上の炭化水素系溶剤の任意混合物が使用できる。例えば、1種以上の鉱油、1種以上の炭化水素系合成油、1種以上の鉱油と1種以上の炭化水素系合成油との混合油が挙げられる。

[0014] 本発明において用いる炭化水素系溶剤の100℃における動粘度は0.5～4.5 mm²/sであることが必要であり、好ましくは1.0～4.3 mm

$2/s$ 、より好ましくは $1.5 \sim 4.2 \text{ mm}^2/s$ であり、最も好ましくは $2.0 \sim 4.1 \text{ mm}^2/s$ である。炭化水素系溶剤の 100°C における動粘度が $0.5 \text{ mm}^2/s$ 未満の場合、蒸発損失の点で好ましくなく、また $4.5 \text{ mm}^2/s$ を超える場合には、リン含有化合物の金属塩に対する溶解力が不十分であるため好ましくない。

[0015] 本発明において用いる炭化水素系溶剤の $\%C_A$ は3以下であることが必要であり、好ましくは2.5以下、より好ましくは2.0以下、更に好ましくは1.5以下である。炭化水素系溶剤の $\%C_A$ が3を超えると、リン含有化合物の金属塩に対する溶解力が低下する傾向にあり好ましくない。なお、本発明において用いる炭化水素系溶剤の $\%C_A$ は0であってもよい。

本発明でいう $\%C_A$ とは、ASTM D 3238-85に準拠した方法（n-d-M環分析）により求められる、芳香族炭素数の全炭素数に対する百分率を意味する。

[0016] 本発明において用いる炭化水素系溶剤の硫黄分含有量は0.05質量%以下であることが必要であり、好ましくは0.04質量%以下、より好ましくは0.03質量%以下、特に好ましくは0.02質量%以下である。炭化水素系溶剤の硫黄分含有量が0.05質量%を超える場合には、リン含有化合物の金属塩に対する溶解力が低下するおそれがあるため好ましくない。

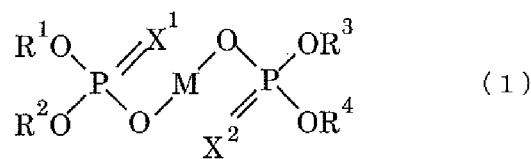
[0017] 通常、炭化水素系溶剤の硫黄分含有量は、その原料の硫黄分の含有量に依存する。例えば、フィッシャートロプシュ反応等により得られる合成ワックス成分のように実質的に硫黄を含まない原料を用いる場合には、実質的に硫黄を含まない炭化水素系溶剤を得ることができる。また、炭化水素系溶剤の精製過程で得られるスラックワックスや精ろう過程で得られるマイクロワックス等の硫黄を含む原料を用いる場合には、得られる炭化水素系溶剤中の硫黄分は通常0.01質量%以上となる。本発明においては、硫黄分含有量は0.05質量%以下であることが必要である。

なお、本発明でいう硫黄分とは、JIS K 2541-1996に準拠して測定される硫黄分を意味する。

[0018] 本発明において用いる炭化水素系溶剤の粘度指数については特に制限はないが、低温から高温まで優れた粘度特性が得られるようにその値は80以上が好ましく、100以上がより好ましく、120以上が最も好ましい。粘度指数の上限については特に制限はなく、ノルマルパラフィン、スラックワックスやGTLワックス等、あるいはこれらを異性化したイソパラフィン系鉱油のような135～180程度のものも使用することができる。炭化水素系溶剤の粘度指数が80未満では、リン含有化合物の金属塩に対する溶解力が悪化するおそれがある。

[0019] 本発明の潤滑油用添加剤組成物は、上記した特定の炭化水素系溶剤に、下記一般式(1)で表されるリン含有化合物の金属塩(以下、単にリン含有化合物の金属塩という。)の1種または2種以上の混合物を組成物全量基準で10～90質量%含有する。

[0020] [化3]



[0021] 一般式(1)において、 X^1 および X^2 は酸素または硫黄原子である。 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ個別に炭素数3～12の直鎖アルキル基、好ましくは炭素数4～11の直鎖アルキル基、より好ましくは炭素数4～10の直鎖アルキル基、最も好ましくは炭素数4～8の直鎖アルキル基である。炭化水素基の炭素数が3未満の場合には溶解性に劣るおそれがあり、一方12を超える場合には製造が困難となるおそれがある。また、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の平均炭素数が5以上であることが必要である。 M は2価の金属原子であり、具体例としては、亜鉛、銅、ニッケル、コバルト、カルシウム、マグネシウム等を挙げることができるが、亜鉛が最も好ましい。

[0022] 直鎖アルキル基としては、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -

ーデシル基、*n*ーウンデシル基、*n*ードデシル基等が挙げられる。

- [0023] リン含有化合物の具体例としては、ジー *n*ーブチルリン酸エステル、ジー *n*ーヘキシルリン酸エステル、ジー *n*ーオクチルリン酸エステル、ジー *n*ーデシルリン酸エステル、ジー *n*ードデシルリン酸エステル、*n*ーブチルー *n*ーヘキシルリン酸エステル、*n*ーブチルー *n*ーオクチルリン酸エステル、ジー *n*ーブチルチオリン酸エステル、ジー *n*ーヘキシルチオリン酸エステル、ジー *n*ーオクチルチオリン酸エステル、*n*ーブチルー *n*ーヘキシルチオリン酸エステル、*n*ーブチルー *n*ーオクチルチオリン酸エステル、あるいはこれらの混合物を挙げるができる。

一般式（１）の具体例としては、上記リン含有化合物の亜鉛、銅、ニッケル、コバルト、カルシウム、マグネシウム等の金属の塩が挙げられる。

- [0024] 炭化水素系溶剤に対するリン含有化合物の金属塩の混合割合は組成物全量基準で１０～９０質量％であり、好ましくは３０～８５質量％、より好ましくは３５～８０質量％、最も好ましくは４０～７５質量％である。混合割合が１０質量％より少ない場合は、潤滑油製造時の配合量が多くなり、潤滑油の蒸発性が増加するおそれがあり、混合割合が９０質量％より多い場合には貯蔵中添加剤の分離を起こすおそれがある。

- [0025] 本発明の潤滑油用添加剤組成物の１００℃における動粘度は、好ましくは０．５～４．５ mm²/sであるが、より好ましくは１．０～４．３ mm²/s、更に好ましくは１．５～４．２ mm²/sである。

- [0026] 本発明の潤滑油用添加剤組成物は、例えば、３０～６０℃に加温した炭化水素系溶剤中に、細かく砕いたリン含有化合物の金属塩を添加し、回転数約３００ rpm程度で攪拌することにより、あるいはリン含有化合物の金属塩をヘキサン等の有機溶剤に溶解させた後、炭化水素系溶剤と混合し有機溶剤を留去することにより容易に得ることができる。

- [0027] かくして得られる本発明の潤滑油用添加剤組成物は、各種潤滑油の添加剤として用いられる。

実施例

[0028] 以下、実施例及び比較例に基づき本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

[0029] [実施例 1～8、比較例 1～16]

下記の炭化水素系溶剤にリン含有化合物の金属塩を配合して、表 1 および表 2 に示す組成を有する潤滑油用添加剤組成物を調製した（実施例 1～8、比較例 1～16）。なお、表中の炭化水素系溶剤およびリン含有化合物の金属塩は次のとおりである。

[0030] (1) 炭化水素系溶剤

溶剤 1：パラフィン系溶剤精製鉱油（100℃における動粘度：2.1 mm²/s、%C_A：5、硫黄分：800 質量 ppm）

溶剤 2：水素化精製鉱油（100℃における動粘度：2.7 mm²/s、%C_A：0、硫黄分：0 質量 ppm）

溶剤 3：ポリ- α -オレフィン（PAO）（100℃における動粘度：4.0 mm²/s、%C_A：0、硫黄分：0 質量 ppm）

[0031] (2) リン含有化合物の金属塩

リン化合物 A：n-ブチル-n-ヘキシルリン酸エステル亜鉛塩（平均炭素数：5、リン含有量：11.5 質量%、亜鉛含有量：11.9 質量%）

リン化合物 B：ジ-n-ヘキシルリン酸エステル亜鉛塩（平均炭素数：6、リン含有量：10.4 質量%、亜鉛含有量：10.7 質量%）

リン化合物 C：n-ブチル-n-オクチルリン酸エステル亜鉛塩（平均炭素数：6、リン含有量：10.4 質量%、亜鉛含有量：10.7 質量%）

リン化合物 D：n-ブチル-n-オクチルチオリン酸エステル亜鉛塩（平均炭素数：6、リン含有量：9.8 質量%、亜鉛含有量：10.1 質量%、硫黄含有量：10.1 質量%）

リン化合物 E：ジ-n-ブチルリン酸エステル亜鉛塩（平均炭素数：4、リン含有量：12.8 質量%、亜鉛含有量：13.1 質量%）

リン化合物 F：ジ-n-ブチルチオリン酸エステル亜鉛塩（平均炭素数：4、リン含有量：11.9 質量%、亜鉛含有量：12.3 質量%、硫黄含有量

: 12.3質量%)

リン化合物G: n-ブチル-n-ヘキシルリン酸エステル亜鉛塩(平均炭素数: 4.5、リン含有量: 12.2質量%、亜鉛含有量: 12.6質量%)

リン化合物H: ジ2-エチルヘキシルリン酸エステル亜鉛塩(リン含有量: 8.8質量%、亜鉛含有量: 9.1質量%)

リン化合物I: ジ2-エチルヘキシルチオリン酸エステル亜鉛塩(リン含有量: 8.4質量%、亜鉛含有量: 8.7質量%、硫黄含有量: 8.7質量%)

[0032] 実施例1~8及び比較例1~16の潤滑油用添加剤組成物について、常温での貯蔵試験を行い、60℃における液状化の可否、および1週間後、2週間後、3週間後および4週間後の不溶分析出の有無を観察した。得られた結果を表1および表2に示す。本発明で規定する性状を有しない溶剤1を用いた場合、および分枝アルキル基を有するリン含有化合物を用いた場合には、安定な潤滑油添加剤組成物を調製することができない。

[0033]

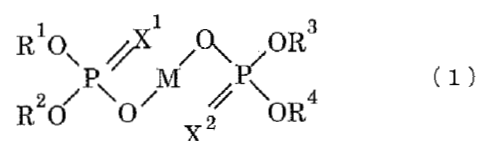
[表1]

試験油No.	1 実施例1	2 実施例2	3 実施例3	4 実施例4	5 実施例5	6 実施例6	7 実施例7	8 実施例8	9 比較例1	10 比較例2	11 比較例3	12 比較例4
溶剤1 質量%	—	—	—	—	—	—	—	—	残部	残部	残部	残部
溶剤2 質量%	残部	—	残部	—	残部	—	残部	—	—	—	—	—
溶剤3 質量%	—	残部	—	残部	—	残部	—	残部	—	—	—	—
リン化合物A 質量%	50	50	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—
リン化合物B 質量%	—	—	50	50	—	—	—	—	—	50	—	—
リン化合物C 質量%	—	—	—	—	50	50	—	—	—	—	50	—
リン化合物D 質量%	—	—	—	—	—	—	50	50	—	—	—	50
リン化合物E 質量%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
リン化合物F 質量%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
リン化合物G 質量%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
リン化合物H 質量%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
リン化合物I 質量%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
リン化合物の平均炭素数	5	5	6	6	6	6	6	6	5	6	6	6
60℃での液状化	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可
室温での安定性(不溶分)	1週間後	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
	2週間後	無	無	無	無	無	無	無	無	無	有	有
	3週間後	無	無	無	無	無	無	無	有	有	有	有
	4週間後	無	無	無	無	無	無	無	有	有	有	有

請求の範囲

[請求項1] 100℃の動粘度が0.5～4.5mm²/s、%C_Aが3以下、および硫黄分含有量が0.05質量%以下である鉱油、炭化水素系合成油およびこれらの混合物から選ばれる炭化水素系溶剤に、一般式（1）で表されるリン含有化合物の金属塩を組成物全量基準で10～90質量%含有してなることを特徴とする潤滑油用添加剤組成物。

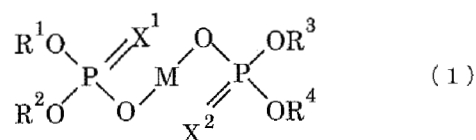
[化1]



(一般式(1)において、 X^1 および X^2 は酸素または硫黄原子、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ個別に炭素数3～12の直鎖アルキル基で平均炭素数が5以上、 M は2価の金属原子を示す。)

【請求項2】
100℃の動粘度が0.5～4.5mm²/s、%C_Aが3以下、
および硫黄分含有量が0.05質量%以下である鉱油、炭化水素系合
成油およびこれらの混合物から選ばれる炭化水素系溶剤に、一般式（
1）で表されるリン含有化合物の金属塩を組成物全量基準で10～9
0質量%溶解させることを特徴とする潤滑油用添加剤組成物の製造方
法。

[172]



(一般式(1)において、 X^1 および X^2 は酸素または硫黄原子、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ個別に炭素数3～12の直鎖アルキル基で平均炭素数が5以上、 M は2価の金属原子を示す。)

〔請求項3〕 請求項1に記載の潤滑油用添加剤組成物を含有することを特徴とす

る潤滑油組成物。