

明 細 書

発明の名称： 内燃機関用潤滑油組成物

技術分野

[0001] 本発明は内燃機関用潤滑油組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、内燃機関や変速機、その他機械装置には、その作用を円滑にするために潤滑油が用いられる。特に内燃機関用潤滑油（エンジン油）は内燃機関の高性能化、高出力化、運転条件の苛酷化などに伴い、高度な性能が要求される。したがって、従来のエンジン油にはこうした要求性能を満たすため、摩耗防止剤、金属系清浄剤、無灰分散剤、酸化防止剤などの種々の添加剤が配合されている（例えば、下記特許文献1～3を参照。）。また近時、潤滑油に求められる省燃費性能は益々高くなっており、高粘度指数基油の適用や各種摩擦調整剤の適用などが検討されている（例えば、下記特許文献4を参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2001-279287号公報

特許文献2：特開2002-129182号公報

特許文献3：特開平08-302378号公報

特許文献4：特開平06-306384号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 一般的な省燃費化の手法として、潤滑油の動粘度の低減及び粘度指数の向上（低粘度基油と粘度指数向上剤の組合せによるマルチグレード化）が知られている。もうひとつの手段は油膜の形成がごくわずかしくなく、固体間接触が発生しているような潤滑条件下、すなわち混合潤滑条件下での摩擦を低減する方法である。この潤滑条件はエンジンではバルブを駆動する動弁系や

低速時のピストンの上死点や下死点で発生する。この摩擦を低減する方法としては、固体間接触が発生する部分に、添加剤を吸着させることにより、固体間の接触を低減させる方法がとられる。この添加剤を一般に摩擦調整剤と呼んでいる。

[0005] この摩擦調整剤としては様々な化合物が使用されているが、基本的な構造としては同一化合物中に直鎖状のアルキル基あるいはアルケニル基と金属表面に吸着できる極性基を有するものである。この極性基としては様々なものがあり、カルボン酸、アミン、アミド、水酸基、リン酸、亜リン酸等が挙げられるが、これらが複数、同じ種類や異なる種類のものが同一分子に存在するものの多数あり、その構造はきわめて複雑である。また有効性が高いものとして、有機モリブデン化合物が知られている。

[0006] 省燃費性をさらに向上させるために、摩擦調整剤の添加のほか、高性能基油配合や高性能粘度指数向上剤の添加が試みられ、その性能は向上してきている。しかしながら、更なる省燃費性能の向上が求められているのが現実である。

[0007] 本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、混合潤滑条件下での摩擦を十分に低減しつつ動粘度や高温高せん断粘度、さらには低温粘度を併せて低減することにより、さらに省燃費性に優れる内燃機関用潤滑油組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するために、本発明は以下に示す内燃機関用潤滑油組成物を提供する。

[1] (A) 100℃の動粘度が2～8 mm²/sであり、かつ芳香族含有量が10質量%以下の基油に、(B) 金属比が1.01～3.3であり、アルカリ土類金属ホウ酸塩で過塩基化された金属系清浄剤と(C) 組成物全量基準でモリブデン濃度換算が0.01～0.2質量%である有機モリブデン化合物とを含有し、100℃におけるHTHS粘度が5.5 mPa・s以下であることを特徴とする内燃機関用潤滑油組成物。

[2] (B) アルカリ土類金属ホウ酸塩で過塩基化された金属系清浄剤がアルカリ土類金属サリシレートであることを特徴とする前記[1]に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

[3] (B) アルカリ土類金属ホウ酸塩で過塩基化された金属系清浄剤が、(B-1)炭素数8～19のアルキル基あるいはアルケニル基を有する金属系清浄剤55～100質量%と(B-2)炭素数20～40のアルキル基あるいはアルケニル基を有する金属系清浄剤0～45質量%の混合物をアルカリ土類金属ホウ酸塩で過塩基化した金属系清浄剤であることを特徴とする前記[1]または[2]に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

[4] (B) アルカリ土類金属ホウ酸塩で過塩基化された金属系清浄剤の含有量が、潤滑油組成物全量基準で、0.01～15質量%であることを特徴とする前記[1]～[3]のいずれかに記載の内燃機関用潤滑油組成物。

[5] (C) 有機モリブデン化合物が硫化モリブデンジチオカーバメート又は硫化オキシモリブデンジチオカーバメートであることを特徴とする前記[1]～[4]のいずれかに記載の内燃機関用潤滑油組成物。

[6] 硫酸灰分が0.1～1.5質量%であることを特徴とする前記[1]～[5]のいずれかに記載の内燃機関用潤滑油組成物。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、混合潤滑条件下での摩擦を十分に低減しつつ動粘度や高温高せん断粘度、さらには低温粘度を併せて低減することができ、省燃費性に優れる内燃機関用潤滑油組成物を提供することが可能となる。

[0010] 本発明の内燃機関用潤滑油組成物は、二輪車用、四輪車用、発電用、コージェネレーション用等のガソリンエンジン、ディーゼルエンジン、ガスエンジン等にも好適に使用でき、さらには、硫黄分が50質量ppm以下の燃料を使用するこれらの各種エンジンに対しても好適に使用することができるだけでなく、船舶用、船外機用の各種エンジンに対しても有用である。特に乗用車用内燃機関、さらには乗用車用ガソリンエンジン用、最も好ましくはハイブリッド車用ガソリン用である。これは最も厳しい排気ガス規制に対応しな

がら省燃費性が要求されることに対応するためである。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

[0012] 本発明に係る内燃機関用潤滑油組成物は、(A) 100℃の動粘度が2～8 mm²/sであり、かつ芳香族含有量が10質量%以下の基油に、(B) 金属比が1.01～3.3であり、アルカリ土類金属ホウ酸塩で過塩基化された金属系清浄剤と(C) 組成物全量基準でモリブデン濃度換算が0.01～0.2質量%である有機モリブデン化合物とを含有し、100℃でHTHS粘度が5.5 mPa・s以下であることを特徴とする。

[0013] 本発明に係る内燃機関用潤滑油組成物においては、(A) 100℃における動粘度が2～8 mm²/sであり、かつ芳香族含有量が10質量%以下の潤滑油基油（以下、「本発明に係る潤滑油基油」という。）が用いられる。

[0014] 本発明に係る潤滑油基油としては、例えば、原油を常圧蒸留及び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、水素化異性化、溶剤脱ろう、接触脱ろう、水素化精製、硫酸洗浄、白土処理等の精製処理のうちの1種を単独で又は2種以上を組み合わせる精製したパラフィン系鉱油、あるいはノルマルパラフィン系基油、イソパラフィン系基油などのうち、100℃における動粘度が2～8 mm²/sのものが挙げられる。

[0015] 本発明に係る潤滑油基油の好ましい例としては、以下に示す基油(1)～(7)を原料とし、この原料油及び／又はこの原料油から回収された潤滑油留分を、所定の精製方法によって精製し、潤滑油留分を回収することによって得られる基油を挙げることができる。

(1) パラフィン系原油及び／又は混合系原油の常圧蒸留残渣油の減圧蒸留による留出油(WVGO)

(2) 潤滑油脱ろう工程により得られるワックス(スラックワックス等)及び／又はガストゥリキッド(GTL)プロセス等により得られる合成ワックス(フィッシャートロプシュワックス、GTLワックス等)

(3) 基油(1)～(2)から選ばれる1種又は2種以上の混合油及び／又

は当該混合油のマイルドハイドロクラッキング処理油

(4) 基油(1)～(3)から選ばれる2種以上の混合油

(5) パラフィン基系原油及び／又は混合基系原油の常圧蒸留残渣油の減圧蒸留残渣油の脱れき油(DAO)

(6) 基油(5)のマイルドハイドロクラッキング処理油(MHC)

(7) 基油(1)～(6)から選ばれる2種以上の混合油

[0016] なお、上記所定の精製方法としては、水素化分解、水素化仕上げなどの水素化精製；フルフラール溶剤抽出などの溶剤精製；溶剤脱ろうや接触脱ろうなどの脱ろう；酸性白土や活性白土などによる白土精製；硫酸洗浄、苛性ソーダ洗浄などの薬品（酸又はアルカリ）洗浄などが好ましい。本発明では、これらの精製方法のうちの1種を単独で行ってもよく、2種以上を組み合わせで行ってもよい。また、2種以上の精製方法を組み合わせる場合、その順序は特に制限されず、適宜選定することができる。

[0017] 更に、本発明に係る潤滑油基油としては、上記基油(1)～(7)から選ばれる基油又は当該基油から回収された潤滑油留分について所定の処理を行うことにより得られる下記基油(8)が特に好ましい。

(8) 上記基油(1)～(7)から選ばれる基油又は当該基油から回収された潤滑油留分を水素化分解し、その生成物又はその生成物から蒸留等により回収される潤滑油留分について溶剤脱ろうや接触脱ろうなどの脱ろう処理を行い、又は当該脱ろう処理をした後に蒸留することによって得られる水素化分解鉱油。

[0018] また、上記(8)の潤滑油基油を得るに際して、好都合なステップで、必要に応じて溶剤精製処理及び／又は水素化仕上げ処理工程を更に設けてもよい。

[0019] 本発明に係る潤滑油基油の粘度指数は100以上であることが好ましく、さらに好ましくは120以上、最も好ましくは130以上である。また好ましくは160以下であり、さらに好ましくは150以下である。粘度指数が100未満であると、粘度－温度特性及び熱・酸化安定性、揮発防止性が悪

化するだけでなく、摩擦係数が上昇する傾向にあり、また、摩耗防止性が低下する傾向にある。また、粘度指数が160を超えると低温粘度特性が低下する傾向にある。

なお、本発明でいう粘度指数とは、JIS K2283-1993に準拠して測定された粘度指数を意味する。

[0020] また、本発明に係る潤滑油基油における飽和分の含有量は、潤滑油基油全量を基準として、90質量%以上であることが好ましく、より好ましくは95質量%以上、さらに好ましくは97質量%以上、最も好ましくは99質量%以上である。

なお、飽和分の含有量が90質量%未満であると、粘度-温度特性、熱・酸化安定性及び摩擦特性が不十分となる。

[0021] 本発明に係る潤滑油基油における芳香族含有量は、潤滑油基油全量を基準として、10質量%以下であることが必要であり、好ましくは5質量%以下、より好ましくは2質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下であり、特に好ましくは0.5質量%以下である。

また、添加剤の溶解性を確保するため、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.05質量%以上、さらに好ましくは0.1質量%以上、最も好ましくは0.1質量%を超える量を含むことが好ましい。

芳香族含有量が上記上限値を超えると、粘度-温度特性、熱・酸化安定性及び摩擦特性、更には揮発防止性及び低温粘度特性が低下する傾向にあり、更に、潤滑油基油に添加剤が配合された場合に当該添加剤の効き目が低下する傾向にある。

[0022] また、本発明に係る潤滑油基油の $\%C_p$ は特に制限されないが、好ましくは70以上、より好ましくは80以上、更に好ましくは85以上、特に好ましくは88以上である。また好ましくは99以下、更に好ましくは97以下、特に好ましくは95以下である。潤滑油基油の $\%C_p$ が70未満の場合、粘度-温度特性、熱・酸化安定性及び摩擦特性が低下する傾向にあり、さらに潤滑油基油に添加剤が配合された場合に当該添加剤の効き目が低下する傾向に

ある。また、潤滑油基油の $\%C_P$ が99を超えると、添加剤の溶解性が低下する傾向にある。

[0023] また、本発明に係る潤滑油基油の $\%C_N$ は特に制限されないが、好ましくは3以上、より好ましくは5以上、更に好ましくは7以上である。また好ましくは30以下、更に好ましくは20以下、特に好ましくは15以下である。潤滑油基油の $\%C_N$ が30を超えると、粘度－温度特性、熱・酸化安定性及び摩擦特性が低下する傾向にある。また、 $\%C_N$ が3未満であると、添加剤の溶解性が低下する傾向にある。

[0024] また、本発明に係る潤滑油基油の $\%C_A$ は特に制限されないが、好ましくは5以下、より好ましくは2以下、更に好ましくは1.5以下、特に好ましくは1以下である。潤滑油基油の $\%C_A$ が5を超えると、粘度－温度特性、熱・酸化安定性及び摩擦特性が低下する傾向にある。また、本発明に係る潤滑油基油の $\%C_A$ は0であってもよいが、 $\%C_A$ を0.1以上とすることにより、添加剤の溶解性を更に高めることができる。

[0025] 更に、本発明に係る潤滑油基油における $\%C_P$ と $\%C_N$ との比率は特に制限されるものではないが4以上であることが好ましく、6以上であることがより好ましく、7以上であることが更に好ましい。 $\%C_P/\%C_N$ が4未満であると、粘度－温度特性、熱・酸化安定性及び摩擦特性が低下する傾向にあり、更に、潤滑油基油に添加剤が配合された場合に当該添加剤の効き目が低下する傾向にある。また、 $\%C_P/\%C_N$ は35以下であることが好ましく、20以下であることがより好ましく、15以下であることが更に好ましく、13以下であることが特に好ましい。 $\%C_P/\%C_N$ を35以下とすることにより、添加剤の溶解性を更に高めることができる。

[0026] なお、本発明でいう $\%C_P$ 、 $\%C_N$ 及び $\%C_A$ とは、それぞれASTM D3238－85に準拠した方法（n－d－M環分析）により求められる、パラフィン炭素数の全炭素数に対する百分率、ナフテン炭素数の全炭素数に対する百分率、及び芳香族炭素数の全炭素数に対する百分率を意味する。つまり、上述した $\%C_P$ 、 $\%C_N$ 及び $\%C_A$ の好ましい範囲は上記方法により求められ

る値に基づくものであり、例えばナフテン分を含まない潤滑油基油であっても、上記方法により求められる $\%C_N$ が0を超える値を示すことがある。

[0027] また、本発明に係る潤滑油基油における硫黄含有量は100質量ppm以下であることが好ましく、50質量ppm以下であることがより好ましく、10質量ppm以下であることが更に好ましく、特に好ましくは5質量ppm以下であり、最も好ましくは含まないことである。

[0028] 本発明に係る潤滑油基油の100℃における動粘度は $8\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であることが必要であり、好ましくは $6\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、より好ましくは $5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、さらに好ましくは $4.5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下である。一方、当該100℃動粘度は、 $2\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であることが必要であり、好ましくは $2.5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、より好ましくは $3\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、さらに好ましくは $3.5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上である。

ここでいう100℃における動粘度とは、ASTM D-445に規定される100℃での動粘度を示す。潤滑油基油成分の100℃動粘度が $8\text{ mm}^2/\text{s}$ を超える場合には、低温粘度特性が悪化し、また十分な省燃費性が得られないおそれがあり、 $2\text{ mm}^2/\text{s}$ 未満の場合は潤滑箇所での油膜形成が不十分であるため潤滑性に劣り、また潤滑油組成物の蒸発損失が大きくなるおそれがあるため好ましくない。

[0029] 本発明に係る潤滑油基油として、100℃における動粘度が $2\sim 8\text{ mm}^2/\text{s}$ である合成系基油を用いても良い。合成系基油としては、ポリ α -オレフィン又はその水素化物、イソブテンオリゴマー又はその水素化物、イソパラフィン、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、ジエステル（ジトリデシルグルタレート、ジ-2-エチルヘキシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、ジ-2-エチルヘキシルセバケート等）、ポリオールエステル（トリメチロールプロパンカプリレート、トリメチロールプロパンペラルゴネート、ペンタエリスリトール2-エチルヘキサノエート、ペンタエリスリトールペラルゴネート等）、ポリオキシアルキレングリコール、ジアルキルジフェニルエーテル、ポリフェニルエーテル等が挙げら

れ、中でも、ポリ α -オレフィンが好ましい。ポリ α -オレフィンとしては、典型的には、炭素数2～32、好ましくは6～16の α -オレフィンのオリゴマー又はコオリゴマー（1-オクテンオリゴマー、デセンオリゴマー、エチレン-プロピレンコオリゴマー等）及びそれらの水素化物が挙げられる。

[0030] 本発明に係る内燃機関用潤滑油組成物においては、上記本発明に係る潤滑油基油を単独で用いることが好ましいが、他の基油の1種又は2種以上と併用してもよい。なお、本発明に係る潤滑油基油と他の基油とを併用する場合、それらの混合基油中に占める本発明に係る潤滑油基油の割合は30質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましく、70質量%以上であることが更に好ましい。

[0031] 本発明に係る潤滑油基油と併用することができる他の基油については特に制限されないが、例えば、鉱油系基油や合成系基油が挙げられる。

鉱油系基油としては、例えば100℃における動粘度が $20\text{ mm}^2/\text{s}$ を超え $200\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下の、溶剤精製鉱油、水素化分解鉱油、水素化精製鉱油、溶剤脱ろう基油などが挙げられる。

また、合成系基油としては、前記した合成系基油であって、100℃における動粘度が $2\sim 8\text{ mm}^2/\text{s}$ の範囲外のものが挙げられる。

[0032] 本発明における成分（B）は金属比が1.01～3.3であり、アルカリ土類金属ホウ酸塩で過塩基化された金属系清浄剤である。

[0033] アルカリ土類金属ホウ酸塩で過塩基化された金属系清浄剤の金属系清浄剤としては、アルカリ土類金属スルホネート、アルカリ土類金属サリシレート、アルカリ土類金属フェネート、アルカリ土類金属ホスホネートなどが挙げられる。

[0034] アルカリ土類金属スルホネートとしては、アルキル芳香族化合物をスルホン化することによって得られるアルキル芳香族スルホン酸のアルカリ土類金属塩、好ましくはマグネシウム塩及びカルシウム塩であり、カルシウム塩が特に好ましく用いられる。

[0035] 上記アルキル芳香族スルホン酸としては、具体的にはいわゆる石油スルホン酸や合成スルホン酸等が挙げられる。

ここでいう石油スルホン酸としては、一般に鉱油の潤滑油留分のアルキル芳香族化合物をスルホン化したものやホワイトオイル製造時に副生する、いわゆるマホガニー酸等が用いられる。また合成スルホン酸としては、例えば洗剤の原料となるアルキルベンゼン製造プラントから副生したり、ポリオレフィンをベンゼンにアルキル化することにより得られる、直鎖状や分枝状のアルキル基あるいはアルケニル基を有するアルキルベンゼンをスルホン化したもの、あるいはジノニルナフタレン等のアルキルナフタレンをスルホン化したもの等が用いられる。

アルキル基としては直鎖状であることが好ましい。

またこれらアルキル芳香族化合物をスルホン化の際のスルホン化剤としては、通常発煙硫酸や無水硫酸が用いられる。

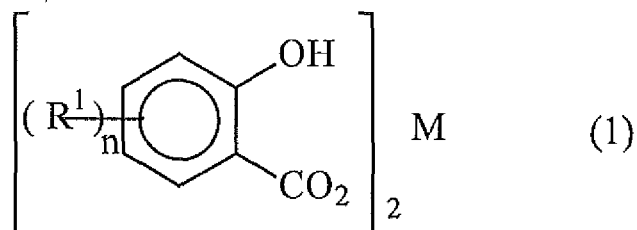
[0036] アルカリ土類金属フェネートとしては、アルキル基あるいはアルケニル基を有するアルキルフェノール、アルキルフェノールサルファイド、アルキルフェノールのマンニッヒ反応物のアルカリ土類金属塩、特にマグネシウム塩及び／またはカルシウム塩が挙げられる。中でも硫黄を含有しないアルカリ土類金属フェネートが特に好ましい。

アルキル基としては直鎖状であることが好ましい。

[0037] アルカリ土類金属サリシレートとしては、アルキル基あるいはアルケニル基を有するアルカリ土類金属のサリシレート、及び／又はその（過）塩基性塩であり、アルカリ土類金属としては、マグネシウム、バリウム、カルシウム等が挙げられ、特にマグネシウム及びカルシウムが好ましく用いられる。また、好ましくはアルキル基あるいはアルケニル基を分子中に1つ有するアルカリ土類金属のサリシレート、及び／又はその（過）塩基性塩が好ましく用いられる。例えば下記の一般式（1）で表されるものを挙げることができる。

[0038]

[化1]



[0039] 一般式（１）中、 R^1 はアルキル基あるいはアルケニル基であり、 M はアルカリ土類金属を示し、好ましくはカルシウム又はマグネシウムであり、カルシウムが特に好ましく、 n は１又は２である。

[0040] アルカリ土類金属サリシレートの製造方法としては、特に制限はなく、公知のモノアルキルサリシレートの製造方法等を用いることができ、例えば、フェノールを出発原料として、オレフィンを用いてアルキレーションし、次いで炭酸ガス等でカルボキシレーションして得たモノアルキルサリチル酸、あるいはサリチル酸を出発原料として、当量の上記オレフィンを用いてアルキレーションして得られたモノアルキルサリチル酸等に、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の酸化物や水酸化物等の金属塩基と反応させたり、又は一度ナトリウム塩やカリウム塩等のアルカリ金属塩としてからアルカリ土類金属塩と置換させること等により得られる。

[0041] 成分（Ｂ）としての金属系清浄剤はアルカリ土類金属ホウ酸塩で過塩基化させた油溶性金属系清浄剤である。

アルカリ土類金属ホウ酸塩で過塩基化させた油溶性金属系清浄剤の製造法は任意であるが、例えば、ホウ酸又は無水ホウ酸を水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール及びベンゼン、トルエン、キシレンなどの希釈溶剤の存在下で、上述した金属系清浄剤とともに２０～２００℃で２～８時間反応させ、つぎに１００～２００℃に加熱して水及び必要に応じてアルコール、希釈溶剤を除去することにより得られる。これらの詳細な反応条件は、原料、反応物の量などに応じて適宜選択される。なお、製造法の詳細については、例えば特開昭６０－１１６６８８号公報、特

開昭 6 1 - 2 0 4 2 9 8 号公報などに記載されている。

[0042] なお、ここでいうホウ酸としては、具体的には例えば、オルトホウ酸、メタホウ酸及びテトラホウ酸等が挙げられる。またホウ酸塩としては、具体的には例えば、ホウ酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩又はアンモニウム塩等が挙げられ、より具体的には、例えばメタホウ酸リチウム、四ホウ酸リチウム、五ホウ酸リチウム、過ホウ酸リチウム等のホウ酸リチウム；メタホウ酸ナトリウム、二ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、五ホウ酸ナトリウム、六ホウ酸ナトリウム、八ホウ酸ナトリウム等のホウ酸ナトリウム；メタホウ酸カリウム、四ホウ酸カリウム、五ホウ酸カリウム、六ホウ酸カリウム、八ホウ酸カリウム等のホウ酸カリウム；メタホウ酸カルシウム、二ホウ酸カルシウム、四ホウ酸三カルシウム、四ホウ酸五カルシウム、六ホウ酸カルシウム等のホウ酸カルシウム；メタホウ酸マグネシウム、二ホウ酸マグネシウム、四ホウ酸三マグネシウム、四ホウ酸五マグネシウム、六ホウ酸マグネシウム等のホウ酸マグネシウム；及びメタホウ酸アンモニウム、四ホウ酸アンモニウム、五ホウ酸アンモニウム、八ホウ酸アンモニウム等のホウ酸アンモニウム等が好ましく用いられる。

[0043] また、成分（B）としてのアルカリ土類金属ホウ酸塩で過塩基化させた油性金属系清浄剤のアルカリ土類金属ホウ酸塩の平均粒径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、更に好ましくは $0.05\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0044] また、成分（B）としてのアルカリ土類金属ホウ酸塩で過塩基化させた金属系清浄剤はサリシレートであることが望ましい。これはサリシレートが摩擦損失を低減させ省燃費効果に最も優れるためである。

[0045] 本発明における成分（B）のアルカリ土類金属ホウ酸塩で過塩基化された金属系清浄剤は金属比が $1.01 \sim 3.3$ であることが必要である。

金属比は 3.2 以下であることが好ましく、より好ましくは 3.0 以下、さらに好ましくは 2.8 以下、さらに好ましくは 2.4 以下、さらに好ましくは 2.2 以下、特に好ましくは 2.0 以下、最も好ましくは 1.9 以下に調整されてなる金属系清浄剤である。金属比が 3.3 を超えると動弁系摩擦

トルクの低減が不十分となる。

また金属比は1.05以上であることが好ましく、より好ましくは1.1以上、さらに好ましくは1.5以上、特に好ましくは1.7以上、最も好ましくは1.8以上に調整されてなる金属系清浄剤である。金属比が1.01未満では内燃機関用潤滑油組成物の動粘度や低温粘度が高くなるため潤滑性や始動性に不具合が生じる可能性があるためである。

[0046] また、(B)成分のアルカリ土類金属ホウ酸塩で過塩基化された金属系清浄剤としては、その金属比が1.01～3.3のものを1種又は2種以上混合したものをを用いることができる。また金属比1.01～3.3のもののほか、金属比が1.01未満のものや、金属比が3.3を超えるものを1種又は2種以上混合して、金属比1.01～3.3に調整したものも使用できる。なお、より高い摩擦低減効果を得るためには、単独で合成されたものをを用いることが好ましい。

[0047] なお、本発明においていう金属比とは、金属系清浄剤における金属元素の価数×金属元素含有量(mol%)／せっけん基含有量(mol%)で表され、金属元素とは、カルシウム、マグネシウム等、せっけん基とはスルホン酸基やフェノール基、サリチル酸基等を意味する。

[0048] 本発明においては、成分(B)が、(B-1)アルキル基あるいはアルケニル基が炭素数8～19であるアルカリ土類金属系清浄剤、(B-2)アルキル基あるいはアルケニル基が炭素数20～40であるアルカリ土類金属系清浄剤の混合物をアルカリ土類金属ホウ酸塩で過塩基化した金属系清浄剤を含有することが好ましい。

[0049] また、本発明においては、成分(B)が、(B-1)アルキル基あるいはアルケニル基が炭素数8～19であるアルカリ土類金属系清浄剤および／またはそれらをアルカリ土類金属ホウ酸塩で過塩基化した金属系清浄剤、および(B-2)アルキル基あるいはアルケニル基が炭素数20～40であるアルカリ土類金属系清浄剤および／またはそれらをアルカリ土類金属ホウ酸塩で過塩基化した金属系清浄剤を含有することが好ましい。

- [0050] さらに本発明においては、成分（Ｂ）が、（Ｂ－１）アルキル基あるいはアルケニル基が炭素数８～１９であるアルカリ土類金属系清浄剤をアルカリ土類金属ホウ酸塩で過塩基化した金属系清浄剤、および（Ｂ－２）アルキル基あるいはアルケニル基が炭素数２０～４０であるアルカリ土類金属系清浄剤をアルカリ土類金属ホウ酸塩で過塩基化した金属系清浄剤であることが好ましい。
- [0051] 上記（Ｂ－１）成分のアルカリ土類金属系清浄剤のアルキル基あるいはアルケニル基は、炭素数８以上、好ましくは１０以上、より好ましくは１２以上であり、また１９以下のアルキル基あるいはアルケニル基である。炭素数が８未満では、油溶性が十分でないため好ましくない。
- [0052] かかるアルキル基あるいはアルケニル基は直鎖でも分枝でもよいが、直鎖であることが好ましい。またこれらは１級アルキル基あるいはアルケニル基、２級アルキル基あるいはアルケニル基又は３級アルキル基あるいはアルケニル基でもよいが、２級アルキル基あるいはアルケニル基又は３級アルキル基あるいはアルケニル基の場合、分枝の位置は芳香族に結合している炭素のみの場合が好ましい。
- [0053] （Ｂ－２）としてのアルカリ土類金属ホウ酸塩で過塩基化させた金属系清浄剤は、アルキル基あるいはアルケニル基の炭素数が２０～４０である以外は（Ｂ－１）成分と同様のものが使用可能である。
- [0054] 上記（Ｂ－２）成分のアルカリ土類金属系清浄剤のアルキル基あるいはアルケニル基は、炭素数２０以上、好ましくは２２以上であり、また４０以下、好ましくは３０以下のアルキル基あるいはアルケニル基である。炭素数が２０未満では本発明の内燃機関用潤滑油組成物の目的である省燃費効果が低下する。また４０を超えると低温時の流動性が低下するため好ましくない。
- [0055] （Ｂ－１）成分は、（Ｂ－１）および（Ｂ－２）成分合計量基準で、５５～１００質量％であり、好ましくは６０質量％以上、さらに好ましくは６５質量％以上、より好ましくは７０質量％以上含有することが、ＭＲＶ等の低温粘度を維持するために好ましい。５５質量％未満になると、動弁系におけ

る摩擦トルク低減効果は改善されるものの、内燃機関用潤滑油組成物の低温粘度が上昇し、低温時の始動性や低油温時の省燃費性が低下するため好ましくない。

また（B－2）成分は、（B）成分を構成する（B－1）成分の残りの部分である。

（B－2）成分は、（B－1）および（B－2）成分合计量基準で、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、さらに好ましくは20質量%以上含有することが動弁系における摩擦トルク低減効果を改善するために好ましい。

[0056] 本発明の潤滑油組成物における（B）成分のアルカリ土類金属ホウ酸塩で過塩基化された金属系清浄剤の配合量は、潤滑油組成物全量基準で、0.01～15質量%であり、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1.0質量%以上、さらに好ましくは2質量%以上であり、最も好ましくは3質量%以上である。また好ましくは10質量%以下、より好ましくは7質量%以下、最も好ましくは5質量%以下である。

[0057] また、本発明の潤滑油組成物における（B）成分由来の金属分含有量（MB1）は、潤滑油組成物全量基準で、好ましくは0.01～5質量%であり、より好ましくは0.05質量%以上、さらに好ましくは0.1質量%以上、特に好ましくは0.15質量%以上である。（B）成分由来の金属分含有量が0.01質量%未満になると内燃機関用潤滑油組成物として必要な酸化防止性、清浄性が悪化する恐れがあるため好ましくない。また好ましくは2質量%以下、より好ましくは1質量%以下、さらに好ましくは0.5質量%以下、特に好ましくは0.3質量%以下である。（B）成分由来の金属分含有量が5質量%を超えると省燃費性が悪化する可能性があるため好ましくない。

[0058] また、本発明の潤滑油組成物における（B）成分由来のホウ素分含有量（MB2）は、潤滑油組成物全量基準で、好ましくは0.01～0.2質量%であり、より好ましくは0.02質量%以上、さらに好ましくは0.03質

量%以上である。(B)成分由来のホウ素分含有量が0.01質量%未満になると省燃費性が悪化する可能性があるため好ましくない。また好ましくは0.15質量%以下、より好ましくは0.1質量%以下、さらに好ましくは0.08質量%以下、特に好ましくは0.07質量%以下である。(B)成分由来のホウ素分含有量が0.2質量%を超えると省燃費性が悪化する可能性があるため好ましくない。

[0059] また、本発明の潤滑油組成物における(B)成分由来の金属分含有量(MB1)と(B)成分由来のホウ素分含有量(MB2)の比、 $(MB1)/(MB2)$ は、好ましくは1以上であり、より好ましくは2以上、さらに好ましくは2.5以上である。 $(MB1)/(MB2)$ が1未満になると省燃費性が悪化する可能性があるため好ましくない。また $(MB1)/(MB2)$ は好ましくは20以下、より好ましくは15以下、さらに好ましくは10以下、特に好ましくは5以下である。 $(MB1)/(MB2)$ が20を超えると省燃費性が悪化する可能性があるため好ましくない。

[0060] また、(B)成分の含有量としては、内燃機関用潤滑油組成物全量基準で、硫酸灰分量換算として、下限値は0.1質量%以上であり、好ましくは0.2質量%以上、さらに好ましくは0.5質量%以上であり、一方、その含有量の上限值は1.5質量%以下であり、好ましくは1.0質量%以下、より好ましくは0.8質量%以下である。

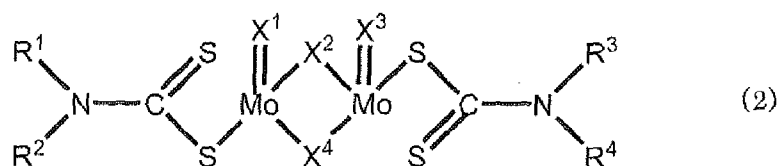
なお、本発明でいう硫酸灰分量とは、JIS K2272-1985の「原油及び石油製品の灰分並びに硫酸灰分試験方法」の「5. 硫酸灰分の試験方法」に準拠して測定される硫酸灰分量を意味している。

[0061] また、本発明の潤滑油組成物における(B)成分の含有量は、潤滑油組成物全量基準で、好ましくは0.1~20質量%であり、より好ましくは1.0質量%以上、さらに好ましくは2.0質量%以上、特に好ましくは3.0質量%以上である。(B)成分の含有量が0.1質量%未満になると省燃費性が悪化する可能性があるため好ましくない。また好ましくは10質量%以下、より好ましくは8.0質量%以下、さらに好ましくは6.0質量%以下

、特に好ましくは5.0質量%以下である。(B)成分由来のホウ素分含有量が2.0質量%を超えると省燃費性が悪化する可能性があるため好ましくない。

[0062] 本発明で用いる成分（C）は、有機モリブデン化合物である。有機モリブデン化合物としては、例えば、硫化モリブデンジチオカーバメート又は硫化オキシモリブデンジチオカーバメート、硫化モリブデンジチオホスフェート又は硫化オキシモリブデンジチオホスフェート、モリブデンのアミン錯体、モリブデンのコハク酸イミド錯体、有機酸のモリブデン塩、アルコールのモリブデン塩等を例示することができる。本発明で用いる（C）成分としてはモリブデンジチオカーバメートが好ましい。

[0063] モリブデンジチオカーバメートとしては、具体的には例えば、次の一般式(2)で表される化合物を用いることができる。



[0065] 上記(2)式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は同一でも異なってもよく、それぞれ炭素数2～24、好ましくは炭素数4～13のアルキル基あるいはアルケニル基又は炭素数6～24、好ましくは炭素数8～15のアリール基(アルキルアリール基を含む)等の炭化水素基を示す。また、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は同一でも異なってもよく、それぞれ硫黄原子又は酸素原子を示す。なお、ここでいうアルキル基あるいはアルケニル基には1級アルキル基あるいはアルケニル基、2級アルキル基あるいはアルケニル基又は3級アルキル基あるいはアルケニル基が含まれ、これらは直鎖状でも分枝状でもよい。

[0066] より好ましいモリブデンジチオカーバメートとしては、具体的には、硫化モリブデンジエチルジチオカーバメート、硫化モリブデンジプロピルジチオカーバメート、硫化モリブデンジブチルジチオカーバメート、硫化モリブデ

ンジペンチルジチオカーバメート、硫化モリブデンジヘキシルジチオカーバメート、硫化モリブデンジオクチルジチオカーバメート、硫化モリブデンジデシルジチオカーバメート、硫化モリブデンジドデシルジチオカーバメート、硫化モリブデンジ（ブチルフェニル）ジチオカーバメート、硫化モリブデンジ（ノニルフェニル）ジチオカーバメート、硫化オキシモリブデンジエチルジチオカーバメート、硫化オキシモリブデンジプロピルジチオカーバメート、硫化オキシモリブデンジブチルジチオカーバメート、硫化オキシモリブデンジペンチルジチオカーバメート、硫化オキシモリブデンジヘキシルジチオカーバメート、硫化オキシモリブデンジオクチルジチオカーバメート、硫化オキシモリブデンジデシルジチオカーバメート、硫化オキシモリブデンジドデシルジチオカーバメート、硫化オキシモリブデンジ（ブチルフェニル）ジチオカーバメート、硫化オキシモリブデンジ（ノニルフェニル）ジチオカーバメート（アルキル基あるいはアルケニル基は直鎖状でも分枝状でも良く、また、アルキルフェニル基のアルキル基あるいはアルケニル基の結合位置は任意である）、及びこれらの混合物等が例示できる。なお、これらモリブデンジチオカーバメートとしては、1分子中に異なる炭素数及び／又は構造の炭化水素基を有する化合物も好ましく用いることができる。

[0067] 成分（C）の含有量は、摩擦低減効果の観点から、内燃機関用潤滑油組成物全量を基準として、モリブデン元素量換算で、好ましくは100質量ppm以上、より好ましくは500質量ppm以上、さらに好ましくは600質量ppm以上、特に好ましくは700質量ppm以上である。また、成分（C）の含有量は、潤滑油基油への溶解性及び貯蔵安定性、酸化安定性の維持の観点から、好ましくは2000質量ppm以下、より好ましくは1500質量ppm以下、さらに好ましくは1000質量ppm以下である。

なお、成分（C）の含有量が100質量ppm未満の場合、摩擦低減効果に劣り、一方（C）成分の配合量が2000質量ppmを超える場合はポリ α -オレフィン又はその水素化物への溶解性が低いため、長期貯蔵に際し沈殿する恐れがあり、また長期使用における酸化安定性が悪化するため、それ

ぞれ好ましくない。

[0068] 本発明においては、(D)成分としてホウ素化無灰分散剤を含むことが望ましい。

ホウ素化無灰分散剤としては、炭素数40～400の直鎖若しくは分枝状のアルキル基又はアルケニル基を分子中に少なくとも1個有する含窒素化合物又はその誘導体、あるいはアルケニルコハク酸イミドのホウ素化品等が挙げられる。これらの中から任意に選ばれる1種類あるいは2種類以上を配合することができる。

(D)成分としては、潤滑油に通常用いられるホウ素化した任意の無灰分散剤を用いることができるが、清浄性に優れるところから、ホウ素化コハク酸イミドであることが好ましい。

[0069] アルケニルコハク酸イミドが有するアルキル基又はアルケニル基の炭素数は、好ましくは40～400、より好ましくは60～350である。アルキル基又はアルケニル基の炭素数が40未満の場合は化合物の潤滑油基油に対する溶解性が低下する傾向にあり、一方、アルキル基又はアルケニル基の炭素数が400を超える場合は、内燃機関用潤滑油組成物の低温流動性が悪化する傾向にある。このアルキル基又はアルケニル基は、直鎖状でも分枝状でもよいが、好ましいものとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン等のオレフィンのオリゴマーやエチレンとプロピレンのコオリゴマーから誘導される分枝状アルキル基あるいは分枝状アルケニル基等が挙げられる。

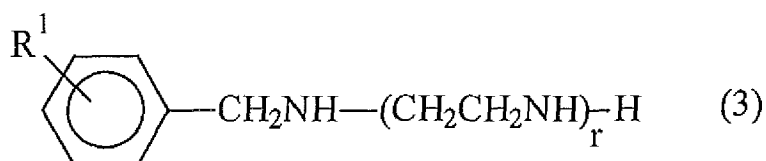
[0070] 本発明に係る内燃機関用潤滑油組成物は、モノタイプ又はビスタイプのコハク酸イミドのいずれか一方を含有してもよく、あるいは双方を含有してもよい。

[0071] コハク酸イミドの製造方法は特に制限されないが、例えば炭素数40～400のアルキル基又はアルケニル基を有する化合物を無水マレイン酸と100～200℃で反応させて得たアルキルコハク酸又はアルケニルコハク酸をポリアミンと反応させることにより得ることができる。ポリアミンとしては

、具体的には、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、及びペンタエチレンヘキサミン等が例示できる。

[0072] また、ホウ素化無灰分散剤として、ホウ素化されたベンジルアミンを用いることもできる。好ましいベンジルアミンとしては、具体的には下記の一般式（３）で表される化合物等が例示できる。

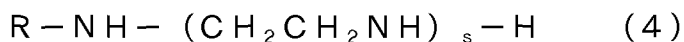
[0073] [化3]



[0074] 一般式（３）において、 R^1 は、炭素数４０～４００、好ましくは炭素数６０～３５０のアルキル基又はアルケニル基を示し、 r は１～５、好ましくは２～４の整数を示す。

[0075] ベンジルアミンの製造方法は何ら限定されるものではないが、例えば、プロピレンオリゴマー、ポリブテン、及びエチレン- α -オレフィン共重合体等のポリオレフィンをフェノールと反応させてアルキルフェノールとした後、これにホルムアルデヒドとジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、及びペンタエチレンヘキサミン等のポリアミンをマンニッヒ反応により反応させることにより得ることができる。

[0076] また、ホウ素化無灰分散剤として、ホウ素化ポリアミンを用いることもできる。ホウ素化ポリアミンとしては、より具体的には下記の一般式（４）で表される化合物のホウ素化物等が例示できる。



一般式（４）において、 R は、炭素数４０～４００、好ましくは６０～３５０のアルキル基又はアルケニル基を示し、 s は１～５、好ましくは２～４の整数を示す。

[0077] ポリアミンの製造方法は何ら限定されるものではないが、例えば、プロピレンオリゴマー、ポリブテン、及びエチレン- α -オレフィン共重合体等の

ポリオレフィンを塩素化した後、これにアンモニアやエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、及びペンタエチレンヘキサミン等のポリアミンを反応させることにより得ることができる。

[0078] ホウ素化は、一般に、前述の含窒素化合物にホウ酸を作用させて、残存するアミノ基及び／又はイミノ基の一部又は全部を中和することのより行われる。

例えば、ホウ酸変性コハク酸イミドの製造方法としては、特公昭42-8013号公報、同42-8014号公報、特開昭51-52381号公報、及び特開昭51-130408号公報等に記載されている方法等が挙げられる。具体的には例えば、アルコール類やヘキサン、キシレン等の有機溶媒、軽質潤滑油基油等にポリアミンとポリアルケニルコハク酸（無水物）にホウ酸、ホウ酸エステル、又はホウ酸塩等のホウ素化合物を混合し、適当な条件で加熱処理することにより得ることができる。なお、この様にして得られるホウ酸性コハク酸イミドのホウ酸含有量は通常0.1～45質量%とすることができる。

[0079] また、上記ホウ素含有コハク酸イミド等のホウ素含有無灰分散剤を用いる場合、そのホウ素含有量については特に制限はなく、通常0.1～3質量%であり、好ましくは0.2質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、さらに好ましくは0.8質量%以上、特に好ましくは1.0質量%以上である。また、好ましくは2質量%以下、より好ましくは1.7質量%以下、さらに好ましくは1.5質量%以下である。ホウ素含有無灰分散剤としてホウ素含有量がこの範囲内のホウ素含有コハク酸イミドを使用することが好ましく、特にホウ素含有ビスコハク酸イミドを使用することが望ましい。なお、ホウ素含有量が3質量%を超える場合、安定性に懸念があるだけでなく、組成物中のホウ素量が多くなりすぎ、硫酸灰分の増加とともに、排ガス後処理装置への影響が懸念されるため、好ましくない。また、ホウ素含有量が0.1質量%未満の場合、省燃費性能向上効果が小さく、別のホウ素化合物を併

用することが望ましい。

[0080] また、上記ホウ素含有コハク酸イミド等のホウ素含有無灰分散剤のホウ素／窒素質量比（B／N比）は特に制限はなく、通常0.05～5であり、好ましくは0.2以上、より好ましくは0.4以上、特に好ましくは0.7以上である。また、好ましくは2以下、より好ましくは1.5以下、さらに好ましくは1.0以下、さらに好ましくは0.9以下である。ホウ素含有無灰分散剤としてB／N比がこの範囲内のホウ素含有コハク酸イミドを使用することが好ましく、特にホウ素含有ビスコハク酸イミドを使用することが望ましい。なお、B／N比が5を超える場合、安定性に懸念があるだけでなく、組成物中のホウ素量が多くなりすぎ、硫酸灰分の増加とともに、排ガス後処理装置への影響が懸念されるため、好ましくない。また、B／N比が0.05未満の場合、省燃費性能向上効果が小さく、別のホウ素化合物を併用することが望ましい。

[0081] また、本発明に係る内燃機関用潤滑油組成物の成分（D）起因のホウ素含有量は、内燃機関用潤滑油組成物全量基準で、0.01質量％以上、好ましくは0.02質量％以上、より好ましくは0.03質量％以上であり、特に好ましくは0.04質量％以上である。また、好ましくは0.15質量％以下、より好ましくは0.1質量％以下、さらに好ましくは0.07質量％以下である、特に好ましくは0.05質量％以下である。

[0082] 成分（D）の分子量は、前述した無灰分散剤のアルキル基あるいはアルケニル基の炭素数とポリアミンの構造によって決まるが、分子量としては好ましくは2500以上、より好ましくは3000以上、さらに好ましくは4000以上である。また10000以下が好ましく、さらには8000以下が好ましい。2500未満では省燃費効果が小さく、10000を超えるものは実質的に合成が困難である。

[0083] 本発明に係る内燃機関用潤滑油組成物のホウ素含有量は、組成物全量基準で、好ましくは450質量ppm以上であり、より好ましくは600質量ppm以上、さらに好ましくは700質量ppm以上、特に好ましくは800

質量 ppm 以上である。また 3000 質量 ppm 以下が好ましく、さらには 2000 質量 ppm 以下が好ましく、1500 質量 ppm 以下がより好ましく、特に 1000 質量 ppm 以下が好ましい。450 質量 ppm 未満では省燃費効果が乏しく、3000 質量 ppm より多いと、添加剤が多すぎて粘度が上がりすぎ、省燃費効果が低下するためである。

[0084] 本発明においては、ホウ素化無灰分散剤と共に、ホウ素化していない非ホウ素化無灰分散剤を混合して使用することがより好ましい。非ホウ素化無灰分散剤は、前述したホウ素化無灰分散剤のホウ素化する前の構造のものを意味する。この場合もコハク酸イミドが最も好ましい。

なお混合使用が好ましい理由は、ホウ素化コハク酸イミド単独ではホウ素化合物が不安定でホウ素化物が析出することがあるからである。

[0085] 本発明に係る内燃機関用潤滑油組成物には、さらにその性能を向上させるために、その目的に応じて潤滑油に一般的に使用されている任意の添加剤を含有させることができる。このような添加剤としては、例えば、粘度指数向上剤や成分（B）以外の金属系清浄剤、成分（C）以外の摩擦調整剤、成分（D）以外の無灰分散剤、摩耗防止剤（又は極圧剤）、酸化防止剤、腐食防止剤、防錆剤、抗乳化剤、金属不活性化剤、消泡剤等の添加剤等を挙げることができる。

ただし、本発明においては、（B）成分以外の金属系清浄剤は含まないほうが好ましい。

[0086] 粘度指数向上剤は、具体的には非分散型又は分散型エステル基含有粘度指数向上剤であり、例として非分散型又は分散型ポリ（メタ）アクリレート系粘度指数向上剤、非分散型又は分散型オレフィン（メタ）アクリレート共重合体系粘度指数向上剤、スチレンー無水マレイン酸エステル共重合体系粘度指数向上剤及びこれらの混合物等が挙げられ、これらの中でも非分散型又は分散型ポリ（メタ）アクリレート系粘度指数向上剤であることが好ましい。特に非分散型又は分散型ポリメタクリレート系粘度指数向上剤であることが好ましい。

[0087] 粘度指数向上剤としては、その他に、非分散型又は分散型エチレン- α -オレフィン共重合体又はその水素化物、ポリイソブチレン又はその水素化物、スチレン-ジエン水素化共重合体及びポリアルキルスチレン等を挙げることができる。

[0088] 成分（B）以外の金属系清浄剤としては、アルカリ金属／アルカリ土類金属スルホネート、アルカリ金属／アルカリ土類金属フェネート、及びアルカリ金属／アルカリ土類金属サリシレート等の正塩および／又は塩基性塩を挙げることができる。アルカリ金属としてはナトリウム、カリウム等、アルカリ土類金属としてはマグネシウム、カルシウム、バリウム等が挙げられるが、マグネシウム又はカルシウムが好ましく、特にカルシウムがより好ましい。

[0089] 成分（C）以外の摩擦調整剤としては、潤滑油用の摩擦調整剤として通常用いられる任意の化合物が使用可能であり、例えば無灰摩擦調整剤が挙げられる。

無灰摩擦調整剤としては、例えば、炭素数6～30のアルキル基またはアルケニル基、特に炭素数6～30の直鎖アルキル基または直鎖アルケニル基を分子中に少なくとも1個有する、アミン化合物、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド、脂肪酸、脂肪族アルコール、脂肪族エーテル等の無灰摩擦調整剤が挙げられる。また国際公開第2005/037967号パンフレットに例示されている各種無灰摩擦調整剤が挙げられる。

[0090] 摩耗防止剤（又は極圧剤）としては、潤滑油に用いられる任意の摩耗防止剤・極圧剤が使用できる。例えば、硫黄系、リン系、硫黄-リン系の極圧剤等が使用でき、具体的には、ジアルキルジチオリン酸亜鉛（ZnDTP）、亜リン酸エステル類、チオ亜リン酸エステル類、ジチオ亜リン酸エステル類、トリチオ亜リン酸エステル類、リン酸エステル類、チオリン酸エステル類、ジチオリン酸エステル類、トリチオリン酸エステル類、これらのアミン塩、これらの金属塩、これらの誘導体、ジチオカーバメート、亜鉛ジチオカーバメート、ジサルファイド類、ポリサルファイド類、硫化オレフィン類、硫

化油脂類等が挙げられる。これらの中では硫黄系極圧剤の添加が好ましく、特に硫化油脂が好ましい。

[0091] 酸化防止剤としては、フェノール系、アミン系等の無灰酸化防止剤、銅系、モリブデン系等の金属系酸化防止剤が挙げられる。具体的には、例えば、フェノール系無灰酸化防止剤としては、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)等が、アミン系無灰酸化防止剤としては、フェニル- α -ナフチルアミン、アルキルフェニル- α -ナフチルアミン、ジアルキルジフェニルアミン等が挙げられる。

[0092] 腐食防止剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系、トリルトリアゾール系、チアジアゾール系、又はイミダゾール系化合物等が挙げられる。

[0093] 防錆剤としては、例えば、石油スルホネート、アルキルベンゼンスルホネート、ジニルナフタレンスルホネート、アルケニルコハク酸エステル、又は多価アルコールエステル等が挙げられる。

[0094] 抗乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、又はポリオキシエチレンアルキルナフチルエーテル等のポリアルキレングリコール系非イオン系界面活性剤等が挙げられる。

[0095] 金属不活性化剤としては、例えば、イミダゾリン、ピリミジン誘導体、アルキルチアジアゾール、メルカプトベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾール又はその誘導体、1, 3, 4-チアジアゾールポリスルフィド、1, 3, 4-チアジアゾリル-2, 5-ビスジアルキルジチオカーバメート、2-(アルキルジチオ)ベンゾイミダゾール、又は β -(α -カルボキシベンジルチオ)プロピオンニトリル等が挙げられる。

[0096] 消泡剤としては、例えば、25℃における動粘度が1000~10万mm²/sのシリコンオイル、アルケニルコハク酸誘導体、ポリヒドロキシ脂肪族アルコールと長鎖脂肪酸のエステル、メチルサリチレートと α -ヒドロキシベンジルアルコール等が挙げられる。

[0097] これらの添加剤を本発明に係る内燃機関用潤滑油組成物に含有させる場合には、それぞれの含有量は内燃機関用潤滑油組成物全量基準で、0.01～10質量%であることが好ましい。

[0098] 本発明の内燃機関用潤滑油組成物の100℃におけるHTHS粘度は5.5 mPa・s以下である。好ましくは5.2 mPa・s以下であり、更に好ましくは5.1 mPa・s以下、特に好ましくは5.0 mPa・s以下である。また、好ましくは3.5 mPa・s以上、更に好ましくは3.8 mPa・s以上、特に好ましくは4.0 mPa・s以上、最も好ましくは4.2 mPa・s以上である。

HTHS粘度が5.5 mPa・sを超える場合には十分な省燃費性能が得られないおそれがある。また低温の粘度も上昇するため、始動が困難になったりする恐れがある。一方、3.5 mPa・s未満の場合には、潤滑性不足を来すおそれがある。

ここで、100℃におけるHTHS粘度とは、ASTM D4683に規定される100℃での高温高せん断粘度を意味する。

[0099] 100℃におけるHTHS粘度は成分(B)の金属比に影響される。成分(B)の金属比が2.0を超えると、摩擦低減効果は金属比が1.0の場合より低下するが、100℃のHTHSの粘度は金属比が高いほうが低下する。

また、エンジン油による燃費改善には、低速時(1000rpm以下)での金属表面接触に起因するエンジン摩擦損失のほか、1000rpmを超えるエンジン摩擦損失は流体潤滑における粘性抵抗による損失が大きく影響するため、100℃のHTHS粘度は低いほど好ましい。

エンジン油の使用環境を総合的に勘案すると、低速時の摩擦損失と高速時の摩擦損失がともに低いことが、省燃費効果に最も優れることになる。これにより成分(B)の金属比の好ましい範囲は前述の範囲となる。

[0100] 本発明に係る内燃機関用潤滑油組成物の100℃における動粘度は、2～15 mm²/sであることが好ましく、より好ましくは12 mm²/s以下、

さらに好ましくは $10 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、最も好ましくは $8 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下である。また、本発明に係る内燃機関用潤滑油組成物の 100°C における動粘度は、好ましくは $5 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、より好ましくは $6 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、さらに好ましくは $6.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上である。本発明でいう 100°C における動粘度とは、ASTM D-445 に規定される 100°C での動粘度を示す。 100°C における動粘度が $2 \text{ mm}^2/\text{s}$ 未満の場合には、潤滑性不足を来たすおそれがあり、 $15 \text{ mm}^2/\text{s}$ を超える場合には必要な低温粘度及び十分な省燃費性能が得られないおそれがある。

[0101] 本発明に係る内燃機関用潤滑油組成物の粘度指数は $140 \sim 400$ の範囲であることが好ましく、より好ましくは 190 以上、さらに好ましくは 200 以上、特に好ましくは 210 以上、最も好ましくは 220 以上である。本発明に係る内燃機関用潤滑油組成物の粘度指数が 140 未満の場合には、 150°C の HTHS 粘度を維持しながら、省燃費性を向上させることが困難となるおそれがあり、さらに -35°C における低温粘度を低減させることが困難となるおそれがある。また、本発明に係る内燃機関用潤滑油組成物の粘度指数が 400 より大きい場合には、蒸発性が悪化するおそれがあり、更に添加剤の溶解性やシール材料との適合性が不足することによる不具合が発生するおそれがある。

実施例

[0102] 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。

[0103] <動弁系モータリング摩擦試験>

実施例 1～6 及び比較例 1～6 の各内燃機関用潤滑油組成物について、直打型 4 気筒エンジンの動弁系のカムおよびタペット一对の摩擦トルクを測定可能とする装置を用い、油温 100°C 、回転数 350 rpm における摩擦トルクを測定した。この条件はエンジン摺動部の金属接触部の摩擦低減効果を示すのに効果的な条件である。

比較例 2 の摩擦トルクを基準としたときの改善率を算出した。得られた結

果を表 1、2 に示す。

[0104] [表1]

処方	(A) 基油	基油 ¹⁾	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例2
添加剤 (B)	過塩基性カルシウムサリシレート	mass%	100	100	100	100	100	100
	(B-1)	金属比	5.92 (neutral) 1.0	5.00	4.06	3.57	3.20	2.94
	鎖長	C14-18	100	15	20	2.5	3.0	3.5
	(B-2)	鎖長	100	100	100	100	100	100
	(添加剤B由来 油中元素量)	%	0	0	0	0	0	0
(C)	カルシウム	mass%	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	ホウ素	mass%	0	0.04	0.05	0.07	0.08	0.08
	カルシウム/ホウ素	mass%	-	5.0	4.0	2.9	2.5	2.5
(D)	MoDTC ²⁾	inmass%	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	ZDTP ³⁾	inmass%	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	アミン系酸化防止剤 ⁴⁾	inmass%	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
性状	無灰分散剤 ⁵⁾	inmass%	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
	粘度指数向上剤(PMA) ⁶⁾	inmass%	3.9	7.0	7.7	7.7	7.7	7.7
	動粘度	40°C mm ² /s	56.2	35.5	31.1	30.3	29.9	29.5
性能	動粘度	100°C mm ² /s	10.59	8.33	7.70	7.75	7.68	7.73
	粘度指数	100°C mPa·s	182	222	233	243	245	251
	HITS粘度	150°C mPa·s	5.56	5.36	5.21	5.04	5.02	4.99
	CCS粘度	-35°C mPa·s	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
	MRV粘度	-40°C mPa·s	4750	4450	4000	3850	3800	3800
摩擦トルク改善率		%	14400	10300	9000	8500	8400	8800

- 1) 基油粘度(100°C)4.1mm²/s、粘度指数134、流動点-17.5°C、飽和分99.6%、芳香族分0.2%、組成(%CP90、%CN10、%CAO%)、<1massppm)
- 2) アルキル基鎖長C8/C13、Mo量10.0%、硫黄量11.0%
- 3) アルキル基鎖長C4/C6、二級、Zn7.8%、P7.2%、S量15%
- 4) アルキルジフェニルアミン、窒素量4.5%
- 5) 分子量14000、アルキル基鎖長1900、窒素量0.6mass%、B量0.0mass%のコハク酸イミド2.0mass%、および分子量3900、窒素量1.3mass%、B量0.5mass%のコハク酸イミド2.5mass%
- 6) PMA、Mw40万、非分散型

[0105]

[表2]

処方	(A) 基油	基油 ¹⁾	mass%	実施例3	実施例5	実施例6	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
添加剤 (B)	過塩基性カルシウムサリシレート	mass%		100	100	100	100	100	100	100
		3.57	3.63	3.67	3.66	3.71	3.69	4.25		
		(B-1)	金属比							
		鎖長 C14-18	%	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
	(B-2)	鎖長 C20-28	%	100	85	70	50	30	15	0
		鎖長	0	15	30	50	70	85	100	
	(添加剤B由来カルシウム 油中元素量)	mass%	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	
		mass%	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	
		カルシウム/ホウ素	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	
		MoDTC ²⁾	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	
(C)	ZDTP ³⁾	inmass%	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1		
	アミン系酸化防止剤 ⁴⁾	inmass%	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4		
	無灰分散剤 ⁵⁾	inmass%	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5		
	粘度指数向上剤(PMA) ⁶⁾	inmass%	7.7	7.4	7.5	7.4	7.4	7.3		
性状	動粘度	40℃	mm2/s	30.3	29.8	30.0	30.0	30.2	30.2	30.3
		100℃	mm2/s	7.75	7.49	7.54	7.51	7.53	7.54	7.58
	粘度指数			243	235	236	234	233	234	235
		HTHS粘度	100℃	mPa・s	5.04	5.06	5.09	5.08	5.10	5.09
	CCS粘度	150℃	mPa・s	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
		-35℃	mPa・s	3850	3800	3950	4150	4400	4500	4700
	MRV粘度	-40℃	mPa・s	8500	8600	8800	≥21300	≥81100	≥40万	≥40万
性能	摩遠トルク改善率	%	4.5	5.6	7.3	7.6	8.3	8.5	8.6	

1) ~ 6) は表1と同じ。

請求の範囲

- [請求項1] (A) 100℃の動粘度が $2 \sim 8 \text{ mm}^2/\text{s}$ であり、かつ芳香族含有量が10質量%以下の基油に、(B) 金属比が $1.01 \sim 3.3$ であり、アルカリ土類金属ホウ酸塩で過塩基化された金属系清浄剤と(C) 組成物全量基準でモリブデン濃度換算が $0.01 \sim 0.2$ 質量%である有機モリブデン化合物とを含有し、100℃におけるHTHS粘度が $5.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることを特徴とする内燃機関用潤滑油組成物。
- [請求項2] (B) アルカリ土類金属ホウ酸塩で過塩基化された金属系清浄剤がアルカリ土類金属サリシレートであることを特徴とする請求項1に記載の内燃機関用潤滑油組成物。
- [請求項3] (B) アルカリ土類金属ホウ酸塩で過塩基化された金属系清浄剤が、(B-1) 炭素数8～19のアルキル基あるいはアルケニル基を有する金属系清浄剤55～100質量%と(B-2) 炭素数20～40のアルキル基あるいはアルケニル基を有する金属系清浄剤0～45質量%の混合物をアルカリ土類金属ホウ酸塩で過塩基化した金属系清浄剤であることを特徴とする請求項1または2に記載の内燃機関用潤滑油組成物。
- [請求項4] (B) アルカリ土類金属ホウ酸塩で過塩基化された金属系清浄剤の含有量が、潤滑油組成物全量基準で、 $0.01 \sim 1.5$ 質量%であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の内燃機関用潤滑油組成物。
- [請求項5] (C) 有機モリブデン化合物が硫化モリブデンジチオカーバメート又は硫化オキシモリブデンジチオカーバメートであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の内燃機関用潤滑油組成物。
- [請求項6] 硫酸灰分が $0.1 \sim 1.5$ 質量%であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の内燃機関用潤滑油組成物。