

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

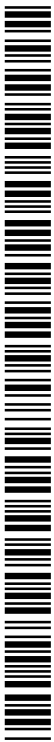


(43) 国際公開日  
2009年8月20日(20.08.2009)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2009/101933 A1

- (51) 国際特許分類:  
C10M 135/00 (2006.01) C10M 159/24 (2006.01)  
C10M 129/10 (2006.01) C10M 169/04 (2006.01)  
C10M 133/12 (2006.01) C10N 10/04 (2006.01)  
C10M 135/18 (2006.01) C10N 30/12 (2006.01)  
C10M 135/22 (2006.01) C10N 40/25 (2006.01)  
C10M 159/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/052219
- (22) 国際出願日: 2009年2月10日(10.02.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2008-033313 2008年2月14日(14.02.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 手島 一裕 (TESHIMA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒2990107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 Chiba (JP). 石川 元治 (ISHIKAWA, Motoharu) [JP/JP]; 〒2990107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人樹之下知的財産事務所 (KINOSHITA & ASSOCIATES); 〒1670051 東京都杉並区荻窪五丁目26番13号 荻窪TMビル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告(条約第21条(3))



WO 2009/101933 A1

(54) Title: LUBRICANT COMPOSITION

(54) 発明の名称: 潤滑油組成物

(57) Abstract: Disclosed is a lubricant composition which is used in an internal combustion engine using a fuel containing at least one substance selected from the group consisting of natural fats and oils, hydrogenated products of natural fats and oils, transesterified products of natural fats and oils, and hydrogenated products of transesterified products of natural fats and oils. The lubricant composition is characterized in that the base oil contains a sulfur compound containing at least one -C-S-C- bond, and the amount of sulfur contained in the -C-S-C- bond is not more than 0.3% by mass based on the total amount of the composition.

(57) 要約: 天然油脂、天然油脂の水素化処理物、天然油脂のエステル交換物、および天然油脂のエステル交換物の水素化処理物の中から選ばれた少なくとも1種を含む燃料を用いる内燃機関で使用される潤滑油組成物であって、基油に、-C-S-C-結合を少なくとも一つ含む硫黄化合物が配合され、前記-C-S-C-結合に含まれる硫黄が組成物全量基準で0.3質量%以下である。

## 明 細 書

### 潤滑油組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、天然油脂由来の燃料を用いる内燃機関に使用される潤滑油組成物に関する。

### 背景技術

[0002] 現在、地球規模での環境規制はますます厳しくなり、特に自動車を取り巻く状況は、燃費規制、排ガス規制等ますます厳しくなっている。この背景には地球温暖化等の環境問題と、石油資源の枯渇に対する懸念からの資源保護がある。

一方、地球上に存在する植物は、大気中の二酸化炭素、水および太陽光を吸収して光合成を行い、炭水化物および酸素を生成する。それ故、植物を原料とした植物油から製造されるいわゆるバイオ燃料は、地球温暖化の主要因である二酸化炭素の削減、さらには自動車から排出される大気汚染物質の低減効果などの点で大きく注目されている。また、植物バイオマスの燃焼によって生成される二酸化炭素は、地球温暖化ガスの増加にカウントされないカーボンニュートラルという考え方もあり、今後炭化水素系の燃料へのバイオ燃料の混合比率は増加すると予想される(例えば、非特許文献1参照)。

[0003] 非特許文献1:山根浩二著「バイオディーゼル天ぷら鍋から燃料タンクへ」東京図書出版会、2006年5月発行

### 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0004] 内燃機関、特にディーゼルエンジンにおいては、煤などのパーティキュレートマター(PM)やNO<sub>x</sub>などの排出ガス成分による環境汚染を軽減するための対策が重要な課題となっている。その対策としては、自動車にディーゼルパーティキュレートフィルター(DPF)や排出ガス浄化触媒(酸化または還元触媒)などの排出ガス浄化装置を装着することが有効である。例えば、ディーゼルエンジンで生じた煤は、DPFに付着した後、酸化、燃焼により取り除かれる。

ここで、ディーゼルエンジンにDPFを装着した場合、フィルターに蓄積した煤を燃焼させるため、一般に燃料のポスト噴射が行われている。このポスト噴射によりエンジン油への燃料希釈が増大し、エンジン油性能の低下が予想される。特にバイオ燃料はその物性からエンジン油に蓄積し易いことと、バイオ燃料が劣化分解した時に極性化合物が生じることから、エンジン部品(ピストン等)の腐食への悪影響が大きい。また、燃焼により生成した金属酸化物や硫酸塩、カルボン酸塩などによってフィルターが目詰りしやすいという問題も生じている。さらに、使用されたエンジン油の一部は燃焼し、排出ガスとして排出されるので、潤滑油中の金属分や硫黄分はできるだけ低くする方が好ましい。それ故、潤滑油中のリン分および硫黄分を減らすことは排出ガス浄化触媒の劣化対策のうえからも好ましい。

しかしながら、これまで、バイオ燃料に十分適した潤滑油は提供されていない。例えば、単純に、潤滑油中の金属分、リン分、あるいは硫黄分などの含有量を少なくするとかえって潤滑性を損なうおそれもある。特にバイオ燃料は、前記したように、燃料自身が劣化分解した時に極性化合物が生じることから、エンジン部品を腐食しやすいという点が極めて問題である。

そこで、本発明の主な目的は、バイオ燃料やバイオ燃料を混合した燃料をディーゼルエンジン等の内燃機関に用いても、エンジン部品に対する腐食の影響が少ない潤滑油組成物を提供することにある。

#### 課題を解決するための手段

[0005] 本発明は、前記した課題を解決すべく以下に示す潤滑油組成物を提供するものである。

(1)天然油脂、天然油脂の水素化処理物、天然油脂のエステル交換物、および天然油脂のエステル交換物の水素化処理物の中から選ばれた少なくとも1種を含む燃料を用いる内燃機関で使用される潤滑油組成物であって、基油に、 $-C-S-C-$ 結合を少なくとも一つ含む硫黄化合物が配合され、前記 $-C-S-C-$ 結合に含まれる硫黄が組成物全量基準で0.3質量%以下であることを特徴とする潤滑油組成物。

(2)前述した本発明の潤滑油組成物において、前記硫黄化合物が $-C-S_x-C-$ 結合を含まないことを特徴とする潤滑油組成物。

(式中、 $x$ は2以上の整数である。)

(3) 前述した本発明の潤滑油組成物において、アルカリ土類金属系清浄剤が0.35質量%以下配合されていることを特徴とする潤滑油組成物。

(4) 前述した本発明の潤滑油組成物において、リン含有量が組成物基準で0.12質量%以下であることを特徴とする潤滑油組成物。

(5) 前述した本発明の潤滑油組成物において、硫酸灰分が1.1質量%以下であることを特徴とする潤滑油組成物。

(6) 前述した本発明の潤滑油組成物において、フェノール系酸化防止剤および／またはアミン系酸化防止剤を、組成物全量基準で0.3質量%以上配合することを特徴とする潤滑油組成物。

(7) 前述した本発明の潤滑油組成物において、硫黄含有量が組成物全量基準で0.5質量%以下であることを特徴とする潤滑油組成物。

[0006] 本発明の潤滑油組成物によれば、天然油脂等からなるいわゆるバイオ燃料を用いる内燃機関において、エンジン油中にバイオ燃料が混入しても、ピストン等のエンジン部品に対して腐食性を示すことがほとんどない。また、本発明の潤滑油組成物においては、DPFに残存する灰分を少なくできるので、DPF付きのディーゼルエンジンに使用した場合であってもDPFの性能低下を起こすこともない。

なお、本発明における天然油脂には、植物起源のものに限られず、動物起源のものも含まれる。

### 発明を実施するための最良の形態

[0007] 以下、本発明について、実施形態を詳細に説明する。

本発明は、天然油脂、天然油脂の水素化処理物、天然油脂のエステル交換物、および天然油脂のエステル交換物の水素化処理物の中から選ばれた少なくとも1種を含む燃料を用いる内燃機関で使用される潤滑油組成物である。

[0008] ここで、天然油脂としては、自然界に広く存在する各種の動植物油脂を用いることができるが、脂肪酸とグリセリンとのエステルを主成分とする植物油、例えばサフラワ一油、大豆油、菜種油、パーム油、パーム核油、綿実油、ヤシ油、米糠油、ゴマ油、ヒマシ油、亜麻仁油、オリーブ油、桐油、椿油、落花生油、カポック油、カカオ油、木蠟

、ヒマワリ油、コーン油などが好適に使用される。

天然油脂の水素化処理物とは、前記した油脂を適当な水素化触媒の存在下でい  
わゆる水添したものである。

ここで、水素化触媒としては、ニッケル系触媒、白金族(Pt,Pd,Rh,Ru)系触媒、コバ  
ルト系触媒、酸化クロム系触媒、銅系触媒、オスmium系触媒、イリジウム系触媒、モリ  
ブデン系触媒などが挙げられる。また、水素化触媒としては上記触媒を2つ以上組み  
合わせて使用することも好ましい。

[0009] 天然油脂のエステル交換物とは、適当なエステル合成触媒の存在下で、天然油脂  
を構成するトリグリセリドに対してエステル交換反応を行って得られたエステルである  
。例えば、低級アルコールと油脂とを、上記エステル合成触媒の存在下でエステル  
交換反応させることにより、バイオ燃料となる脂肪酸エステルが製造される。低級アル  
コールは、エステル化剤として使用されるものであり、メタノール、エタノール、プロパ  
ノール、ブタノール、ペンタノール等の炭素数5以下のアルコールを挙げることができ  
るが、反応性の点でもコストの点でもメタノールが好ましい。このような低級アルコール  
は、一般に油脂に対して当量以上の量で用いられる。

また、天然油脂のエステル交換物の水素化処理物とは、前記したエステル交換物  
を適当な水素化触媒の存在下で水添したものである。

天然油脂、天然油脂の水素化処理物、天然油脂のエステル交換物、および天然  
油脂のエステル交換物の水素化処理物は、軽油などの炭化水素で構成される燃料  
に添加することで、混合燃料としても好適に使用することができる。

[0010] 本発明の潤滑油組成物に用いられる基油としては、特に制限はなく、従来、内燃機  
関用潤滑油の基油として使用されている鉱油や合成油の中から任意のものを適宜選  
択して用いることができる。

鉱油としては、例えば、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、接触脱ろう、  
水素化精製等の1つ以上の処理を行って精製した鉱油、あるいはワックス、GTL (Ga  
s-To-Liquid) WAXを異性化することによって製造される鉱油等が挙げられる。

一方、合成油としては、例えば、ポリブテン、ポリオレフィン[ $\alpha$ -オレフィン単独重

合体や共重合体(例えばエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体)など]、各種のエステル(例えば、ポリオールエステル、二塩基酸エステル、リン酸エステルなど)、各種のエーテル(例えば、ポリフェニルエーテルなど)、ポリグリコール、アルキルベンゼン、アルキルナフタレンなどが挙げられる。これらの合成油のうち、特にポリオレフィン、ポリオールエステルが好ましい。

本発明においては、基油として、上記鉱油を1種用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、上記合成油を1種用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。さらには、鉱油1種以上と合成油1種以上とを組み合わせ用いてもよい。

[0011] 基油の粘度については特に制限はなく、潤滑油組成物の用途に応じて異なるが、通常100°Cにおける動粘度が、好ましくは $2\sim 30\text{mm}^2/\text{s}$ 、より好ましくは $3\sim 15\text{mm}^2/\text{s}$ 、特に好ましくは $4\sim 10\text{mm}^2/\text{s}$ である。100°Cにおける動粘度が $2\text{mm}^2/\text{s}$ 以上であると蒸発損失が少なく、また $30\text{mm}^2/\text{s}$ 以下であると、粘性抵抗による動力損失が抑制され、燃費改善効果が得られる。

[0012] 基油としては、環分析による%CAが3以下で硫黄分の含有量が50質量ppm以下のものが好ましく用いられる。ここで、環分析による%CAとは、環分析n-d-M法により算出した芳香族分の割合(百分率)を示す。また、硫黄分はJIS (Japanese Industrial Standard、以下同) K 2541に準拠して測定した値である。

%CAが3以下で、硫黄分が50質量ppm以下の基油は、良好な酸化安定性を示し、酸価の上昇やスラッジの生成を抑制しうると共に、金属に対する腐食性の少ない潤滑油組成物を提供することができる。より好ましい硫黄分は30質量ppm以下である。また、より好ましい%CAは1以下であり、さらに好ましくは0.5以下である。

さらに、基油の粘度指数は、70以上が好ましく、より好ましくは100以上、さらに好ましくは120以上である。この粘度指数が70以上の基油は、温度の変化による粘度変化が小さい。

[0013] 本発明の潤滑油組成物には、前記した基油に、-C-S-C-結合を少なくとも一つ含む硫黄化合物が配合されている。

このような硫黄化合物は、潤滑油基油に溶解または均一に分散する性質を有する

ことが好ましく、例えば、硫化油脂、硫化脂肪酸、硫化エステル、硫化オレフィン、ジヒドロカルビルモノサルファイド、チアジアゾール化合物、チオリン酸エステル(チオフォスファイト、チオフォスフェート)、アルキルチオカルバモイル化合物、チオカーバメート化合物、チオテルペン化合物、ジアルキルチオジプロピオネート化合物などを挙げることができる。これらの中でも、いわゆる硫黄系酸化防止剤として使用されている硫黄化合物が好適である。

ここで、硫化油脂は硫黄や硫黄含有化合物と油脂(ラード油、鯨油、植物油、魚油等)を反応させて得られるものであり、その硫黄含有量は特に制限はないが、一般に5~30質量%のものが好適である。その具体例としては、硫化ラード、硫化なたね油、硫化ひまし油、硫化大豆油、硫化米ぬか油などを挙げることができる。硫化脂肪酸の例としては、硫化オレイン酸などを、硫化エステルの例としては、硫化オレイン酸メチルや硫化米ぬか脂肪酸オクチル、あるいはジトリデシルチオジプロピオネートなどを挙げることができる。

[0014] 本発明で好適に用いられる硫化オレフィンとしては、例えば、下記式(1)で示される化合物を挙げることができる。



式中、 $R^1$ は炭素数2~15のアルケニル基、 $R^2$ は炭素数2~15のアルキル基またはアルケニル基を示す。

この化合物は、炭素数2~15のオレフィンまたはその二~四量体を、硫黄、塩化硫黄等の硫化剤と反応させることによって得られ、該オレフィンとしては、プロピレン、イソブテン、ジイソブテンなどが好ましい。

ジヒドロカルビルモノサルファイドとしては、下記式(2)で示される化合物を挙げることができる。



式中、 $R^3$ および $R^4$ は、それぞれ炭素数1~20のアルキル基または環状アルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアルキルアリール基または炭素数7~20のアリールアルキル基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよい。

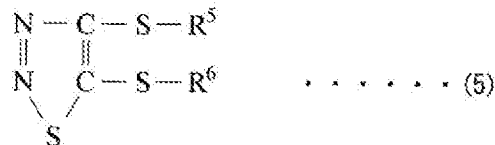
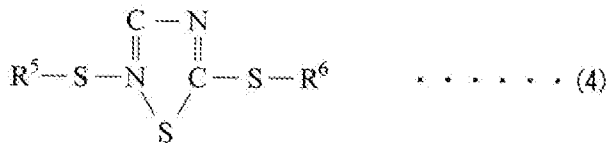
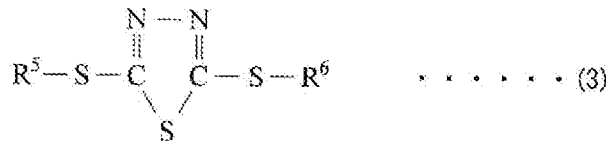
ここで、 $R^3$ および $R^4$ がアルキル基の場合は、硫化アルキルとも称される。

[0015] 上記式(2)におけるR<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基、各種ドデシル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、フェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基、フェネチル基などを挙げるができる。

このジヒドロカルビルモノサルファイドとしては、例えば、ジベンジルモノサルファイド、各種ジノニルモノサルファイド、各種ジドデシルモノサルファイド、各種ジブチルモノサルファイド、各種ジオクチルモノサルファイド、ジフェニルモノサルファイド、ジシクロヘキシルモノサルファイドなどを好ましく挙げるができる。

チアジアゾール化合物としては、例えば、下記式(3)～(5)で示される1, 3, 4-チアジアゾール、1, 2, 4-チアジアゾール化合物、1, 4, 5-チアジアゾールなどが好ましく用いられる。

[0016] [化1]



[0017] 上記式中、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は、それぞれ独立して炭素数1～20の炭化水素基を示す。

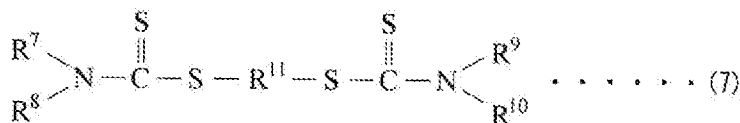
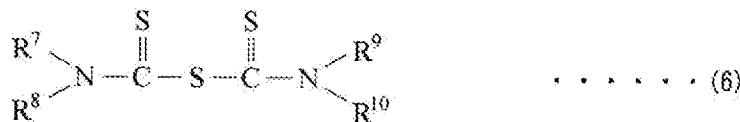
このチアジアゾール化合物としては、例えば、2, 5-ビス(n-ヘキシルジチオ)-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス(n-オクチルジチオ)-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス(n-ノニルジチオ)-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルジチオ)-1, 3, 4-チアジアゾール、3, 5-ビス(n-ヘ

キシルジチオ)−1, 2, 4−チアジアゾール、3, 5−ビス(n−オクチルジチオ)−1, 2, 4−チアジアゾール、3, 5−ビス(n−ノニルジチオ)−1, 2, 4−チアジアゾール、3, 5−ビス(1, 1, 3, 3−テトラメチルブチルジチオ)−1, 2, 4−チアジアゾール、4, 5−ビス(n−ヘキシルジチオ)−1, 2, 3−チアジアゾール、4, 5−ビス(n−オクチルジチオ)−1, 2, 3−チアジアゾール、4, 5−ビス(n−ノニルジチオ)−1, 2, 3−チアジアゾール、4, 5−ビス(1, 1, 3, 3−テトラメチルブチルジチオ)−1, 2, 3−チアジアゾールなどを好ましく挙げる事ができる。

チオリン酸エステルとしては、アルキルトリチオフォスファイト、アリールまたはアルキルアリールチオフォスフェート、ジラウリルジチオリン酸亜鉛などが挙げられ、特にラウリルトリチオフォスファイト、トリフェニルチオフォスフェートが好ましい。

アルキルチオカルバモイル化合物としては、例えば、下記式(6)、(7)が挙げられる。

[0018] [化2]



[0019] 上記式中、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^{10}$ は、それぞれ独立して炭素数1~20のアルキル基を示す。 $\text{R}^{11}$ は、炭素数1~20のアルキレン基を示す。

このアルキルチオカルバモイル化合物としては、例えば、ビス(ジメチルチオカルバモイル)モノスルフィド、ビス(ジブチルチオカルバモイル)モノスルフィド、ビス(ジメチルチオカルバモイル)モノスルフィド、ビス(ジブチルチオカルバモイル)モノスルフィド、ビス(ジアミルチオカルバモイル)モノスルフィド、ビス(ジオクチルチオカルバモイル)モノスルフィド、およびメチレンビス(ジブチルジチオカーバメイト)などを好ましく挙げる事ができる。

[0020] さらに、チオカーバメート化合物としては、例えば、ジアルキルジチオカルバミン酸

亜鉛を、チオテルペン化合物としては、例えば、五硫化リンとピネンの反応物を、ジアルキルチオジプロピオネート化合物としては、例えば、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネートなどを挙げるができる。

[0021] 上記した特定の硫黄化合物が潤滑油組成物中に存在することで、エンジン部品等の腐食を大幅に減少させることができる。

ただし、上記した硫黄化合物の配合量は、化合物中の-C-S-C-結合に含まれる硫黄換算量で組成物全量基準において0.3質量%以下であることが必要である。-C-S-C-結合に含まれる硫黄換算量が0.3質量%を超えると、かえって、エンジン部品等への腐食性が増してしまふ。この硫黄換算量は、好ましくは0.05~0.2質量%である。

さらにまた、硫黄化合物としては、 $-C-S_x-C-$ 結合(xは2以上の整数)を含まないことが好ましい。いわゆるポリサルファイド構造を有する硫黄化合物は、エンジン部品等への腐食性の点で好ましくない。特にバイオ燃料の存在下では、銅や鉛の溶出量が増加してしまふ。

[0022] 本発明の潤滑油組成物には、アルカリ土類金属系清浄剤を配合することが好ましい。

アルカリ土類金属系清浄剤としては例えば、アルカリ土類金属スルフォネート、アルカリ土類金属フェネート、アルカリ土類金属サリシレートおよびこれらの中から選ばれる2種類以上の混合物が好適に挙げられる。

アルカリ土類金属スルフォネートとしては、分子量300~1,500、好ましくは400~700のアルキル芳香族化合物をスルフォ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、特にマグネシウム塩および/またはカルシウム塩等が挙げられ、中でもカルシウム塩が好ましく用いられる。

アルカリ土類金属フェネートとしては、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ツヒ反応物のアルカリ土類金属塩、特にマグネシウム塩および/またはカルシウム塩等が挙げられ、中でもカルシウム塩が特に好ましく用いられる。

アルカリ土類金属サリシレートとしては、アルキルサリチル酸のアルカリ土類金属塩

、特にマグネシウム塩および／またはカルシウム塩等が挙げられ、中でもカルシウム塩が好ましく用いられる。前記アルカリ土類金属系清浄剤を構成するアルキル基としては、炭素数4～30のものが好ましく、より好ましくは6～18の直鎖または分枝アルキル基であり、これらは直鎖でも分枝でもよい。これらはまた1級アルキル基、2級アルキル基または3級アルキル基でもよい。

[0023] また、アルカリ土類金属スルフォネート、アルカリ土類金属フェネートおよびアルカリ土類金属サリシレートとしては、前記のアルキル芳香族スルホン酸、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、アルキルサリチル酸等を直接、マグネシウムおよび／またはカルシウムのアルカリ土類金属の酸化物や水酸化物等のアルカリ土類金属塩基と反応させたり、また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中性アルカリ土類金属スルフォネート、中性アルカリ土類金属フェネートおよび中性アルカリ土類金属サリシレートだけでなく、中性アルカリ土類金属スルフォネート、中性アルカリ土類金属フェネートおよび中性アルカリ土類金属サリシレートと過剰のアルカリ土類金属塩やアルカリ土類金属塩基を水の存在下で加熱することにより得られる塩基性アルカリ土類金属スルフォネート、塩基性アルカリ土類金属フェネートおよび塩基性アルカリ土類金属サリシレートや、炭酸ガスの存在下で中性アルカリ土類金属スルフォネート、中性アルカリ土類金属フェネートおよび中性アルカリ土類金属サリシレートをアルカリ土類金属の炭酸塩またはホウ酸塩を反応させることにより得られる過塩基性アルカリ土類金属スルフォネート、過塩基性アルカリ土類金属フェネートおよび過塩基性アルカリ土類金属サリシレートも含まれる。

[0024] 本発明において、アルカリ土類金属系清浄剤の配合量は、アルカリ土類金属換算量で0.35質量%以下であり、好ましくは0.01～0.35質量%であり、より好ましくは0.1～0.35質量%である。アルカリ土類金属系清浄剤の配合量が0.01質量%以上であると、酸化安定性、塩基価維持性および高温清浄性により優れた潤滑油組成物となる。一方、アルカリ土類金属系清浄剤の配合量が0.35質量%を越えると、排出ガスを浄化する触媒の性能低下を引き起こすおそれがある。また、DPF付きのディーゼルエンジンに適用した場合に、DPFへの灰分付着量が多くなり、DPFの寿命を

短くするおそれがある。

[0025] 本発明の潤滑油組成物には、酸化防止剤として、フェノール系酸化防止剤および／またはアミン系酸化防止剤を配合することが好ましい。

フェノール系酸化防止剤としては、例えば、オクタデシル-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、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);4,4'-ビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール);2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール);2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール);4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール);4,4'-イソプロピリデンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール);2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-ノニルフェノール);2,2'-イソブチリデンビス(4,6-ジメチルフェノール);2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール);2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール;2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール;2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール;2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール;2,6-ジ-tert-ブチル-4-(N,N'-ジメチルアミノメチルフェノール);4,4'-チオビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール);4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール);2,2'-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール);ビス(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルベンジル)スルフィド;ビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)スルフィド;n-オクチル-3-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオネート、n-オクタデシル-3-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオネート;2,2'-チオ[ジエチル-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]などが挙げられる。これらの中で、特にビスフェノール系およびエステル基含有フェノール系のものが好適である。

[0026] また、アミン系酸化防止剤としては、例えば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などのモノアルキルジフェニルアミン系、4,4'-ジブチルジフェニルアミン;4,4'-ジペンチルジフェニルアミン;4,4'-ジヘキシルジフェニルアミン;4,4'-ジヘプチルジフェニルアミン;4,4'-ジオクチルジフェニルアミン;4,4'-ジノニルジフェニルアミンなどのジアルキルジフェニルアミン系、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などのポリアルキルジフェニルアミン系、およびナフチルアミン系のもの、具体的には $\alpha$ -ナフチルアミン;フェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン;さらにはブチルフェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン;ペンチルフェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン;ヘキシルフェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン;ヘプチルフェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン;オクチルフェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン;ノニルフェニル- $\alpha$ -ナフチルアミンなどのアルキル置換フェニル- $\alpha$ -ナフチルアミンなどが挙げられる。これらの中でジアルキルジフェニルアミン系およびナフチルアミン系のものが好適である。

[0027] なお、他の酸化防止剤として、モリブデンアミン錯体系酸化防止剤を用いてもよい。モリブデンアミン錯体系酸化防止剤としては、6価のモリブデン化合物、具体的には三酸化モリブデンおよび/またはモリブデン酸とアミン化合物とを反応させてなるもの、例えば特開2003-252887号公報に記載の製造方法で得られる化合物を用いることができる。6価のモリブデン化合物と反応させるアミン化合物としては特に制限されないが、具体的には、モノアミン、ジアミン、ポリアミンおよびアルカノールアミンが挙げられる。より具体的には、メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、メチルエチルアミン、メチルプロピルアミン等の炭素数1~30のアルキル基(これらのアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい)を有するアルキルアミン;エテニルアミン、プロペニルアミン、ブテニルアミン、オクテニルアミン、およびオレイルアミン等の炭素数2~30のアルケニル基(これらのアルケニル基は直鎖状でも分枝状でもよい)を有するアルケニルアミン;メタノールアミン、エタノールアミン、メタノールエタノールアミン、メタノールプロパノールアミン等の炭素数1~30のアルカノール基(これらのアルカノール基は直鎖状でも分枝状でもよい)を有するアルカノールアミン;メチレンジアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、およびブチレンジアミン等の炭素数1~30のアルキレン基を有するアルキレンジアミン;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、ペンタエチレンヘキサミン等のポリアミン;ウンデシルジエチルアミン、ウンデシルジエタノールアミン、ドデシルジプロパノールアミン、オレイルジエタノールアミン、オレイルプロピレンジアミン、ステアリルテトラエチレンペンタミン等の上記モノアミン、ジアミン、ポリアミンに炭素数8~20のアルキル基またはア

ルケニル基を有する化合物やイミダゾリン等の複素環化合物;これらの化合物のアルキレンオキシド付加物;およびこれらの混合物等が例示できる。また、特公平3-22438号公報および特開2004-2866号公報に記載されているコハク酸イミドの硫黄含有モリブデン錯体等が例示できる。

上述した酸化防止剤の配合量は、組成物全量基準で、0.3質量%以上であり、好ましくは0.5質量%以上である。一方、2質量%を越えると、潤滑油基油に不溶となるおそれがある。従って、酸化防止剤の配合量は、組成物全量基準で0.3~2質量%の範囲が好ましい。

[0028] 本発明の潤滑油組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて他の添加剤、例えば粘度指数向上剤、流動点降下剤、耐摩耗剤、無灰系摩擦低減剤、防錆剤、金属不活性化剤、界面活性剤、および消泡剤等を配合してもよい。

[0029] 粘度指数向上剤としては、例えば、ポリメタクリレート、分散型ポリメタクリレート、オレフィン系共重合体(例えば、エチレン-プロピレン共重合体など)、分散型オレフィン系共重合体、スチレン系共重合体(例えば、スチレン-ジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体など)などが挙げられる。これら粘度指数向上剤の配合量は、配合効果の点から、組成物全量基準で、0.5~15質量%程度であり、好ましくは1~10質量%である。

[0030] 流動点降下剤としては、例えば質量平均分子量が5000~50,000程度のポリメタクリレートなどが挙げられる。

耐摩耗剤としては、ジチオリン酸亜鉛、ジチオカルバミン酸亜鉛、リン酸亜鉛、ジスルフィド類、硫化オレフィン類、硫化油脂類、硫化エステル類、チオカーボネート類、チオカーバメート類(例えば、Mo-DTC)等の硫黄含有化合物;亜リン酸エステル類、リン酸エステル類、ホスホン酸エステル類、およびこれらのアミン塩または金属塩等のリン含有化合物;チオ亜リン酸エステル類、チオリン酸エステル類(例えば、Mo-DTP)、チオホスホン酸エステル類、およびこれらのアミン塩または金属塩等の硫黄およびリン含有摩耗防止剤が挙げられる。ただし、これらは、エンジン部品等への腐食性を増すおそれもあることから、本発明における上記硫黄化合物との併用には留意する必要がある。

[0031] 無灰系摩擦低減剤としては、例えば、モノタイプまたはビスタイプのポリブテニルコハク酸イミドおよび／またはそのホウ素化物、ベンジルアミン、ポリアルケニルアミン等が挙げられ、質量平均分子量が700～3500のポリブテニル基を有するポリブテニルコハク酸イミドが好ましい。その他、例えば炭素数6～30のアルキル基またはアルケニル基を分子中に少なくとも1個有する、脂肪酸、脂肪族アルコール、脂肪族エーテル、脂肪族エステル、脂肪族アミンおよび脂肪族アミド等も挙げられる。

無灰系分散剤としては、無灰系分散剤の含有割合は、基油100質量部に対して0.5～10質量部が好ましい。

[0032] 防錆剤としては、石油スルホネート、アルキルベンゼンスルホネート、ジノ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、多価アルコールエステル等が挙げられる。これら防錆剤の配合量は、配合効果の点から、組成物全量基準で、通常0.01～1質量%程度であり、好ましくは0.05～0.5質量%である。

[0033] 金属不活性化剤(銅腐食防止剤)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、イミダゾール系およびピリミジン系化合物等が挙げられる。この中でベンゾトリアゾール系化合物が好ましい。金属不活性化剤を配合することでエンジン部品の金属腐食および酸化劣化を抑制することができる。このような金属不活性化剤は、前記した所定の硫黄化合物と併用することが好ましい。

これら金属不活性化剤の配合量は、配合効果の点から、組成物全量基準で、好ましくは0.01～0.1質量%、より好ましくは0.03～0.05質量%である。

[0034] 界面活性剤としては、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および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性界面活性剤等が挙げられる。

[0035] 消泡剤としては、シリコーン油、フルオロシリコーン油およびフルオロアルキルエーテル等が挙げられ、消泡効果および経済性のバランスなどの点から、組成物全量に基づき、0.005～0.1質量%程度配合することが好ましい。

[0036] 本発明の潤滑油組成物においては、硫黄含有量が組成物全量基準で0.5質量%以下であることが好ましく、0.3質量%以下であることがより好ましく、さらに好ましくは0.2質量%以下である。硫黄含有量が0.5質量%以下であると、排出ガスを浄化す

る触媒の性能低下を効果的に抑えることができる。

本発明の潤滑油組成物においては、リン含有量は組成物全量基準で0.12質量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.1質量%以下である。リン含有量が0.12質量%以下であると、排出ガスを浄化する触媒の性能低下を効果的に抑えることができる。

[0037] また、本発明の潤滑油組成物においては、硫酸灰分は1.1質量%以下であることが好ましく、1質量%以下であるとより好ましい。硫酸灰分が1.1質量%以下であると、排出ガスを浄化する触媒の性能低下を効果的に抑えることができる。また、ディーゼルエンジンにおいては、DPFのフィルターに堆積する灰分量が少なく、該フィルターの灰分詰まりが抑制され、DPFの寿命が長くなる。なお、この硫酸灰分とは、試料を燃やして生じた炭化残留物に硫酸を加えて加熱し、恒量にした灰分をいい、通常潤滑油組成物中の金属系添加剤の大略の量を知るために用いられる。具体的には、JIS K 2272の「5. 硫酸灰分試験方法」に規定される方法により測定される。

なお、内燃機関において潤滑油の蒸発性の増大は、潤滑油自体の消費量の増加を招き、それによる潤滑油寿命の低下、さらには排気ガス触媒への飛散量増大による触媒能力・寿命の低下を引き起こす。このような観点より、本発明の潤滑油組成物においては、JPI(Japan Petroleum Institute、以下同)－5S－41－93に準拠して測定されるNOACK蒸発量が15質量%以下であることが好ましく、より好ましくは13質量%以下であり、さらに好ましくは10質量%以下である。

### 実施例

[0038] 次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

[0039] [実施例1～2、比較例1～4]

表1に示す配合組成を有する潤滑油組成物を調製し、以下に示す腐食性試験を行った。なお、潤滑油組成物の調製に用いた各成分の種類は、次の通りである。

(1) 基油:水素化精製基油、40℃動粘度20.4mm<sup>2</sup>/s、100℃動粘度4.28mm<sup>2</sup>/s、粘度指数116、%CA0.0、硫黄含有量20質量ppm未満

(2) 粘度指数向上剤:OCP、質量平均分子量800,000

- (3)流動点降下剤:ポリアルキルメタクリレート、質量平均分子量60,000
- (4)金属系清浄剤:過塩基性カルシウムサリシレート、塩基価(過塩素酸法)225mg KOH/g、カルシウム含有量7.8質量%、硫黄含有量0.3質量%
- (5)ポリブテニルコハク酸モノイミドA:ポリブテニル基の数平均分子量1000、窒素含有量1.2質量%、ホウ素含有量1.3質量%
- (6)ポリブテニルコハク酸ビスイミドB:ポリブテニル基の数平均分子量2,000、窒素含有量1.2質量%
- (7)フェノール系酸化防止剤:オクタデシル 3-(3,5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート
- (8)アミン系酸化防止剤:ジアルキルジフェニルアミン、窒素含有量4.62質量%
- (9)ジアルキルジチオリン酸亜鉛:Zn含有量9.0質量%、リン含有量8.2質量%、硫黄含有量17.1質量%、アルキル基;第2級ブチル基と第2級ヘキシル基の混合物
- (10)硫黄系酸化防止剤A:メチレンビス(ジブチルジチオカーバメイト)
- (11)硫黄系酸化防止剤B:ジトリデシルチオジプロピオネート
- (12)硫黄系酸化防止剤C:ジ-tert-ドデシルトリサルファイド
- (13)硫黄系酸化防止剤D:MoDTC
- (14)銅腐食防止剤:1-[N,N-ビス(2-エチルヘキシル)アミノメチル]メチルベンゾトリアゾール
- (15)消泡剤:シリコーン系消泡剤

[0040] 各潤滑油組成物の性状測定および腐食性試験については、以下のようにして行った。

(カルシウム含有量)

JPI-5S-38-92に準拠して測定した。

(硫黄含有量)

JIS K2541に準拠して測定した。

(リン含有量)

JPI-5S-38-92に準拠して測定した。

(硫酸灰分)

JIS K2272に準拠して測定した。

[0041] (腐食性試験)

試験用の潤滑油組成物としては、内燃機関内における燃料と潤滑油との混合割合を想定して、前記した各潤滑油組成物(新油)に対してバイオ燃料(菜種油をメチルアルコールによりエステル交換して得られた燃料)を10質量%配合した混合油を用いた。

腐食性試験は、試料として各100gの混合油をガラス容器(直径40mm×高さ300mm)に充填した後、油温を125°Cに保ちながら、空気を88ml/minの条件で168時間吹き込んだ。その後、試料油中に溶出した銅(Cu)と鉛(Pb)の量をプラズマ発光分光分析(ICP)で測定した。

なお、参考例として、バイオ燃料を混合しない潤滑油組成物についても同様に腐食性試験を行った。

各潤滑油組成物の性状および腐食性試験の結果を表1に示す。

[0042] [表1]

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	参考例1	参考例2
基油	80.40	79.30	80.65	80.30	80.00	79.65	80.65	80.30
粘度指数向上剤	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
流動点降下剤	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
金属系清浄剤	2.60	2.60	2.60	2.60	2.60	2.60	2.60	2.60
ポリブテニルニコニコハク酸モノイミドA	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60
ポリブテニルニコニコハク酸ビスイミドB	7.80	7.80	7.80	7.80	7.80	7.80	7.80	7.80
フェノール系酸化防止剤	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10
アミン系酸化防止剤	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
ジアルキルジチオリン酸亜鉛	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
硫黄系酸化防止剤A	0.25	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00
硫黄系酸化防止剤B	0.00	1.35	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
硫黄系酸化防止剤C	0.00	0.00	0.00	0.35	0.00	0.00	0.00	0.35
硫黄系酸化防止剤D	0.00	0.00	0.00	0.00	0.65	0.00	0.00	0.00
銅腐食防止剤	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
消泡剤	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
カルシウム含有量 (質量%)	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22
硫黄含有量 (質量%)	0.35	0.33	0.25	0.33	0.31	0.65	0.25	0.33
リン含有量 (質量%)	0.11	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	1.02
-C-S-C-結合に基づき硫黄の含有量 (質量%)	0.10	0.08	0.00	0.08	0.06	0.40	0.00	0.08
腐食性試験								
Cu溶出量 (質量ppm)	6	6	11	31	68	300	8	6
Pb溶出量 (質量ppm)	43	32	77	158	488	42	75	70

[0043] [評価結果]

表1の腐食性試験結果からわかるように、本発明の潤滑油組成物を用いた実施例1～2では、バイオ燃料を添加した潤滑油組成物に適用しても、銅(Cu)と鉛(Pb)の溶出量はわずかである。特に、参考例1、2のようにバイオ燃料を添加していない系と比較しても、鉛の溶出量が少ないことは特筆すべきである。

一方、比較例1のように本発明における特定の硫黄化合物が配合されていないと、銅や鉛の溶出量が多くなる。また、硫黄化合物が配合されていても、比較例2、3のよ

うにポリサルファイド等であると、銅や鉛の溶出量はむしろ増加してしまう。

なお、本発明における特定の硫黄化合物が配合されていても、比較例4のようにその量が多すぎると銅の溶出量が増加してしまう。

#### 産業上の利用可能性

[0044] 本発明の潤滑油組成物は、バイオ燃料あるいはバイオ燃料を含む燃料を用いる内燃機関に好適に利用できる。

## 請求の範囲

- [1] 天然油脂、天然油脂の水素化処理物、天然油脂のエステル交換物、および天然油脂のエステル交換物の水素化処理物の中から選ばれた少なくとも1種を含む燃料を用いる内燃機関で使用される潤滑油組成物であって、  
基油に、-C-S-C-結合を少なくとも一つ含む硫黄化合物が配合され、  
前記-C-S-C-結合に含まれる硫黄が組成物全量基準で0.3質量%以下であることを特徴とする潤滑油組成物。
- [2] 請求項1に記載の潤滑油組成物において、  
前記硫黄化合物が-C-S<sub>x</sub>-C-結合を含まないことを特徴とする潤滑油組成物。  
(式中、xは2以上の整数である。)
- [3] 請求項1または請求項2に記載の潤滑油組成物において、  
アルカリ土類金属系清浄剤が0.35質量%以下配合されていることを特徴とする潤滑油組成物。
- [4] 請求項1～請求項3のいずれかに記載の潤滑油組成物において、  
リン含有量が組成物基準で0.12質量%以下であることを特徴とする潤滑油組成物。
- [5] 請求項1～請求項4のいずれかに記載の潤滑油組成物において、硫酸灰分が1.1質量%以下であることを特徴とする潤滑油組成物。
- [6] 請求項1～請求項5のいずれかに記載の潤滑油組成物において、  
フェノール系酸化防止剤および／またはアミン系酸化防止剤を、組成物全量基準で0.3質量%以上配合することを特徴とする潤滑油組成物。
- [7] 請求項1～請求項6のいずれかに記載の潤滑油組成物において、  
硫黄含有量が組成物全量基準で0.5質量%以下であることを特徴とする潤滑油組成物。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2009/052219

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C10M135/00(2006.01)i, C10M129/10(2006.01)i, C10M133/12(2006.01)i, C10M135/18(2006.01)i, C10M135/22(2006.01)i, C10M159/22(2006.01)i, C10M159/24(2006.01)i, C10M169/04(2006.01)i, C10N10/04(2006.01)n, C10N30/12(2006.01)n,  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**  
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C10M135/00, C10M129/10, C10M133/12, C10M135/18, C10M135/22, C10M159/22, C10M159/24, C10M169/04, C10N10/04, C10N30/12, C10N40/25

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2009  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-520618 A (Chemtura Corp.), 26 July, 2007 (26.07.07), Claims; Par. Nos. [0001] to [0002], [0005] to [0007], [0017] to [0021], [0030]; examples & WO 2005/078054 A1 & EP 1713891 A1 & US 2005/0170978 A1	1-7
A	JP 2000-1684 A (Oronite Japan Ltd.), 07 January, 2000 (07.01.00), Claims; Par. Nos. [0002], [0010] to [0012], [0016], [0022] to [0029], [0041]; trially manufactured product No.5 of engine oil & EP 0528610 A1 & JP 6-41568 A & US 2002/0098990 A1	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 07 May, 2009 (07.05.09)	Date of mailing of the international search report 19 May, 2009 (19.05.09)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/052219

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	AGARWAL A K, Experimental investigations of the effect of biodiesel utilization on lubricating oil tribology in diesel engines, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part D, 2005.05, Vol.219 No.D5, p.703-713	1-7
A	WO 2005/090532 A1 (Nippon Oil Corp.), 29 September, 2005 (29.09.05), Par. No. [0030]; examples 1 to 2, 4 to 7 & EP 1736529 A1 & JP 2005-264066 A & US 2007/0179070 A1	1-7
A	WO 2007/119299 A1 (Nippon Oil Corp.), 25 October, 2007 (25.10.07), Page 36, lines 10 to 17; line 23 to page 37, line 8 & EP 1997871 A1 & JP 2007-254559 A	1-7

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2009/52219

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
(International Patent Classification (IPC))

C10N40/25(2006.01)n

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C10M135/00(2006.01)i, C10M129/10(2006.01)i, C10M133/12(2006.01)i, C10M135/18(2006.01)i, C10M135/22(2006.01)i, C10M159/22(2006.01)i, C10M159/24(2006.01)i, C10M169/04(2006.01)i, C10N10/04(2006.01)n, C10N30/12(2006.01)n, C10N40/25(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C10M135/00, C10M129/10, C10M133/12, C10M135/18, C10M135/22, C10M159/22, C10M159/24, C10M169/04, C10N10/04, C10N30/12, C10N40/25

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-520618 A (ケムチュア コーポレーション) 2007.07.26, 請求の範囲、段落[0001]-[0002]、[0005]-[0007]、[0017]-[0021]、 [0030]、実施例 & WO 2005/078054 A1 & EP 1713891 A1 & US 2005/0170978 A1	1-7
A	JP 2000-1684 A (オロナイトジャパン株式会社) 2000.01.07, 請求の範囲、段落[0002]、[0010]-[0012]、[0016]、[0022]-[0029]、 [0041]、エンジン油試作品 No.5 & EP 0528610 A1 & JP 6-41568 A & US 2002/0098990 A1	1-7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.05.2009

国際調査報告の発送日

19.05.2009

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)	4V	4048
天野 宏樹		
電話番号 03-3581-1101 内線 3483		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	AGARWAL A K, Experimental investigations of the effect of biodiesel utilization on lubricating oil tribology in diesel engines, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part D, 2005.05, Vol.219 No.D5, p.703-713	1-7
A	WO 2005/090532 A1 (新日本石油株式会社) 2005.09.29, 段落[0030]、実施例 1-2、4-7 & EP 1736529 A1 & JP 2005-264066 A & US 2007/0179070 A1	1-7
A	WO 2007/119299 A1 (新日本石油株式会社) 2007.10.25, 第 36 頁第 10-17 行、第 23 行-第 37 頁第 8 行 & EP 1997871 A1 & JP 2007-254559 A	1-7