

(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
2013年5月2日(02.05.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/062008 A1

- (51) 国際特許分類:
C10M 111/04 (2006.01) *C10N 20/02* (2006.01)
C10M 105/18 (2006.01) *C10N 30/00* (2006.01)
C10M 105/34 (2006.01) *C10N 30/02* (2006.01)
C10M 105/38 (2006.01) *C10N 30/06* (2006.01)
C10M 107/02 (2006.01) *C10N 40/02* (2006.01)
C10M 107/06 (2006.01) *C10N 40/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/077480
- (22) 国際出願日: 2012年10月24日(24.10.2012)
- (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 2011-238007 2011年10月28日(28.10.2011) 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
- (71) 出願人(米国についてのみ): 田本 芳隆 (TAMOTO, Yoshitaka) [JP/JP]; 〒2990107 千葉県市原市姉崎海岸2-4番地4 Chiba (JP). 坪内 俊之 (TSUBOUCHI, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1-2-80番地 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目2-5番2号 ブリヂストン虎ノ門ビル6階 特許業務法人大谷特許事務所 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, JP, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, 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))

(54) Title: LUBRICATION OIL COMPOSITION

(54) 発明の名称: 潤滑油組成物

(57) Abstract: Provided is a lubrication oil composition having an extremely high viscosity index and, at the same time, a low traction coefficient, which is a fluid friction coefficient in an elastohydrodynamic lubrication region, wherein the lubrication oil composition has excellent energy and fuel efficiency. The lubrication oil composition is characterized in containing the following components (A) and (B). (A) A low-viscosity synthesized oil, which is a compound having an ether bond in the molecule and a kinetic viscosity at 40°C of less than 10 mm²/s, the ratio between the number of oxygen atoms and carbon atoms constituting the compound (the O/C ratio) and the kinetic viscosity (mm²/s) of the compound at 40°C satisfying the following equation (1). Kinetic viscosity at 40°C ≤ 12 - [(O/C ratio) × 30] (1) (B) A high-viscosity synthesized oil, which is a hydrocarbon-based synthesized oil having a kinetic viscosity at 100°C of no less than 40 mm²/s, and which comprises one or more materials selected from α-olefin oligomers, hydrides of α-olefin oligomers, and ethylene-propylene copolymerization oligomers.

(57) 要約: 粘度指数が極めて高く、同時に弾性流体潤滑領域に於ける流体摩擦係数であるトラクション係数が低い潤滑油組成物であって、省エネルギー、省燃費に優れる潤滑油組成物を提供する。下記の(A)成分及び(B)成分を含有することを特徴とする潤滑油組成物である。(A)分子中にエーテル結合を有する40°Cの動粘度が10mm²/s未満の化合物であって、該化合物を構成する酸素原子数及び炭素原子数の比(O/C比)と前記化合物の40°Cの動粘度(mm²/s)とが下記の式(1) 40°Cの動粘度 ≤ 12 - [(O/C比) × 30] (1) を満足する低粘度合成油。(B)100°Cの動粘度が40mm²/s以上の炭化水素系合成油であって、α-オレフィンオリゴマー、α-オレフィンオリゴマーの水素化物及びエチレン-プロピレンの共重合オリゴマーから選ばれる1種又は2種以上の高粘度合成油。

WO 2013/062008 A1

明 細 書

発明の名称：潤滑油組成物

技術分野

[0001] 本発明は、潤滑油組成物に関し、特に粘度指数が高く、かつ弾性流体潤滑領域に於ける流体摩擦係数が低い省エネルギー、省燃費に優れる潤滑油組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 潤滑油は、摺動部分に形成される油膜によって摩擦を低減するのが本来の目的である。したがって、強い油膜を形成するためには、潤滑油は高粘度であることが有利である。しかしそれでは潤滑油の攪拌や給油に要する動力は大きなエネルギー損失となり、省エネルギー、省燃費の向上が妨げられる。そこで、近年、動力損失を低減するために潤滑油の低粘度化が進められている。

しかしながら、潤滑油を過度に低粘度化すると、高温において摺動部分における油膜の形成が困難になるため、摩擦を増大させたり異常な摩耗を引き起こすことがある。

そこで、高温時の粘度を高く維持したまま、常用温度域における粘度を下げることが求められている。このことは、温度変化に対する潤滑油の粘度変化を極度に少なくすること、すなわち極度に高粘度指数化（高V I化）した潤滑油が必要であることを示している。

[0003] 一方、多くの機械装置には、機械要素として回転運動を支える転がり軸受や動力を伝える歯車が使われている。これらの転がり軸受や歯車の潤滑部分は弾性流体潤滑状態にあり、そこでの摩擦係数はトラクション係数と呼ばれる。したがって、このような潤滑状態にある機械装置における摩擦損失を低減するためには、潤滑油には低トラクション化（トラクション係数の低減）が求められることになる。

しかしながら、このトラクション係数を低くすることは、容易なことでは

なく、特に、粘度指数を極度に高めつつ、同時にトラクション係数を低くすることは、容易なことではない。

[0004] 従来、このような粘度指数を高めつつ、同時にトラクション係数を低くするという課題を解決せんとするものとしては、例えば、特許文献1がある。

前記特許文献1では、100℃において、3 cStより大きい粘度を有するベースストックを含む潤滑油組成物のけん引係数、すなわち、トラクション係数を低める方法として、けん引減力剤を加える方法が開示されており、けん引減力剤として、一塩基酸エステルなどが記載されている（特許文献1請求項1、4参照）。そして、粘度指数を高め、けん引係数を低減した潤滑油組成物も記載されている。

しかしながら、特許文献1に記載された潤滑油組成物のけん引係数低減効果は、必ずしも充分ではなく、さらなるけん引係数、すなわちトラクション係数の低減効果を高めることが必要であった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特表2008-530268号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、粘度指数が極めて高く、同時に弾性流体潤滑領域に於ける流体摩擦係数であるトラクション係数が低い潤滑油組成物であって、省エネルギー、省燃費に優れる潤滑油組成物を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、エーテル結合を有する特定の低粘度合成油と特定の高粘度合成油とを配合することによって上記目的を有効に達成できることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

[0008] すなわち、本発明は、

1. 下記の (A) 成分及び (B) 成分を含有することを特徴とする潤滑油組成物、

(A) 分子中にエーテル結合を有する 40℃ の動粘度が 10 mm²/s 未満の化合物であって、該化合物を構成する酸素原子数及び炭素原子数の比 (O/C 比) と前記化合物の 40℃ の動粘度 (mm²/s) とが下記の式 (1)

$$40^{\circ}\text{Cの動粘度} \leq 12 - [(O/C \text{ 比}) \times 30] \quad \dots (1)$$

を満足する低粘度合成油。

(B) 100℃ の動粘度が 40 mm²/s 以上の炭化水素系合成油であって、 α -オレフィンオリゴマー、 α -オレフィンオリゴマーの水素化物及びエチレン-プロピレンの共重合オリゴマーから選ばれる 1 種又は 2 種以上の高粘度合成油。

2. (A) 成分が、下記の (a-1) ~ (a-3) から選ばれる 1 種又は 2 種以上の化合物である請求項 1 に記載の潤滑油組成物。

(a-1) ジ (又はトリ) エチレングリコールのジアルキルエーテル (但し、ジアルキルエーテルの 2 つのアルキル基は、同一でも異なってもよい。)

(a-2) 一方の片末端がアルキルエーテルであり、他方の片末端がアルキルエステルであるジ (又はトリ) エチレングリコール

(a-3) 飽和又は不飽和脂肪酸のアルコキシアルキルエステル

3. (B) 成分が、100℃ の動粘度が 100 ~ 150 mm²/s の α -オレフィンオリゴマー及び/又は当該 α -オレフィンオリゴマーの水素化物である上記 1 又は 2 に記載の潤滑油組成物、

4. (B) 成分が、メタロセン触媒を用いて得られた α -オレフィンオリゴマー及び/又は当該 α -オレフィンオリゴマーの水素化物である上記 1 ~ 3 のいずれかに記載の潤滑油組成物、

5. さらに、(C) 成分として、酸化防止剤、極圧剤もしくは摩耗防止剤、分散剤及び金属系清浄剤から選ばれる 1 種又は 2 種以上の潤滑油添加剤を含

む上記 1 ～ 4 のいずれかに記載の潤滑油組成物、
を提供するものである。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、粘度指数が極めて高く、同時に弾性流体潤滑領域に於ける流体摩擦係数であるトラクション係数が低い潤滑油組成物であって、省エネルギー、省燃費に優れる潤滑油組成物を提供することができる。したがって、特に、転がり軸受や歯車を有する機械装置の動力損失を低減できる省エネルギー、省燃費に優れる潤滑油組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の潤滑油組成物は、(A) 低粘度合成油と、(B) 高粘度合成油とを含有する。

[0011] [(A成分) 低粘度合成油]

本発明の A 成分である低粘度合成油は、分子中にエーテル結合を有する化合物であることを要する。当該分子中にエーテル結合を有する化合物は、エーテル結合を分子中に少なくとも 1 つ有すればよく、2 つ又はそれ以上有していてもよい。分子中の好ましいエーテル結合の数は、1 ～ 6 であり、より好ましくは 1 ～ 4、さらに好ましくは 3 ～ 4 である。

また、本発明の分子中にエーテル結合を有する化合物は、エーテル結合を有していればよく、さらにそれ以外の結合、例えばエステル結合を有していても良い。

[0012] 前記 A 成分の低粘度合成油は、40℃の動粘度が 10 mm²/s 未満の化合物であることを要する。A 成分は、潤滑油組成物において高粘度合成油 (B 成分) と共に用いられるため、組成物の動粘度を低減して、省エネルギー、省燃費を達成するためである。したがって、40℃における動粘度は、9 mm²/s 以下であることが好ましく、8 mm²/s 以下であることがより好ましく、5 mm²/s 以下であることがさらに好ましい。

なお、A 成分の 40℃における動粘度の下限は、特に制限はないが、潤滑油組成物の蒸発損失を防止するなどの観点から、1 mm²/s 以上であること

が好ましく、 $1.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であることがより好ましい。

[0013] 前記 A 成分の分子中にエーテル結合を有する化合物は、さらに、該化合物を構成する酸素原子数及び炭素原子数の比（O/C 比）と前記化合物の 40°C の動粘度（ mm^2/s ）とが下記の式（1）

$$40^\circ\text{C の動粘度} \leq 12 - [(O/C \text{ 比}) \times 30] \quad \dots (1)$$

を満たす低粘度合成油であることを要する。

上記式（1）を満たすように O/C 比を調整したエーテル結合を有する化合物であれば、良好な溶解性を示すとともに、低粘度で粘度指数を良好にすることができる。なお、当該効果をより良好なものとするためには、上記式（1）の右辺の上限値を 8.5 とすることが好ましい。

[0014] 本発明で用いる A 成分としては、上記の要件を満たすものであれば、いずれも使用することができるが、入手が容易である点で下記の（a-1）～（a-3）に示す化合物の 1 種又は 2 種以上を用いることが好ましい。

（a-1）ジ（又はトリ）エチレングリコールのジアルキルエーテル

（但し、ジアルキルエーテルの 2 つのアルキル基は、同一でも異なってもよい。）

（a-2）一方の片末端がアルキルエーテルであり、他方の片末端がアルキルエステルであるジ（又はトリ）エチレングリコール

（a-3）飽和又は不飽和脂肪酸のアルコシアルキルエステル

前記（a-1）～（a-3）の化合物におけるアルキルエーテル、アルキルエステル及びアルコシアルキルエステル、並びに脂肪酸の炭素数は、それぞれの化合物の 40°C の動粘度の規定及び前記式（1）を満たすように選定すればよい。

例えば、アルキルエーテルとしては、エチルエーテル、プロピルエーテル、ブチルエーテル、ヘキシエーテル、ヘキシルブチルエーテル等が挙げられ、また、これらのエーテル基としては、モノエーテル、ジエーテル、トリエーテル等が挙げられる。その中でもジブチルエーテルが好ましい。アルキル

エステルとしては、デカン酸エステル、オクタン酸エステル、ノナン酸エステル等が挙げられ、その中でもオクタン酸エステルが好ましい。飽和又は不飽和脂肪酸のアルコシアルキルエステルとしては、パルミトレイン酸ブトキシエチルエステル、オレイン酸ブトキシエチルエステル、エライジン酸ブトキシエチルエステル等が挙げられ、その中でもオレイン酸ブトキシエチルエステルが好ましい。

[0015] 上記A成分は、該当するエーテル結合を有する化合物1種を単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。また、A成分の含有量は、A成分と後述するB成分との合計量基準で、20～90質量%が好ましく、30～80質量%がより好ましく、50～80質量%が特に好ましい。A成分の含有量が20質量%以上であれば、トラクション係数の低減効果が認められ、同時に組成物の粘度を低減することができる。一方、90質量%以下であれば、溶解性が良好で安定した組成物を得ることができる。

また、A成分の低粘度合成油は、100℃の動粘度が、下限が0.5 mm²/s以上であることが好ましく、0.7 mm²/s以上であることがより好ましく、上限が3.0 mm²/s以下であることが好ましく、2.0 mm²/s以下であることがより好ましく、1.5 mm²/s以下であることがさらに好ましい。A成分の100℃動粘度をこのような範囲とすることにより、高粘度指数化と低粘度化の両立を図りやすくすることができる。

[0016] [(B成分) 高粘度合成油]

本発明では、B成分として、100℃の動粘度が40 mm²/s以上の炭化水素系合成油を用いる。

100℃の動粘度が40 mm²/s未満では、十分な粘度指数を有する潤滑組成物を得られないことがある。従って、B成分の100℃の動粘度は、50 mm²/s以上であることが好ましく、80 mm²/s以上であることがより好ましく、100 mm²/s以上であることが、さらに好ましい。

また、100℃の動粘度の上限については、特に制限はないが、せん断安定性の低下を防止する観点から150 mm²/s以下であることが好ましく、

130 mm²/s 以下であることがより好ましい。

これらのことから、B成分は、100℃の動粘度が100～150 mm²/s であることが好ましく、100～130 mm²/s であることがより好ましい。

[0017] 本発明においては、前記の動粘度を有する炭化水素系高粘度合成油（B成分）として、 α -オレフィンオリゴマー、 α -オレフィンオリゴマーの水素化物及びエチレン-プロピレンの共重合オリゴマーから選ばれる1種または2種以上を用いることができる。これらの中でも、低温時の粘度増加を抑制するという観点から、 α -オレフィンオリゴマー及び／又は α -オレフィンオリゴマーの水素化物が好適である。

α -オレフィンオリゴマー又は α -オレフィンオリゴマーの水素化物の原料としては、いずれも直鎖状であっても、分岐を有するものであってもよく、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセンから選ばれる炭素数8～12の α -オレフィンの1種を単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。

これらの中でも、原料として1-デセンを用いて得られる α -オレフィンオリゴマー及び／又は当該 α -オレフィンオリゴマーの水素化物が好適に用いられる。

[0018] 前記 α -オレフィンの重合に用いる重合（オリゴマー化）触媒は、種々のものを用いることができる。例えば、メタロセン触媒、及び三フッ化ホウ素（BF₃）やチーグラール触媒などのいわゆる非メタロセン触媒が挙げられる。

これらの中でも、メタロセン触媒を用いて得られる α -オレフィンオリゴマー、及びそれをさらに水素化して得られる水素化 α -オレフィンオリゴマーが、粘度指数が高いなどの点で、より好ましい。

[0019] 前記メタロセン触媒としては、周期表第4族元素を含有した共役炭素5員環を有する錯体、すなわちメタロセン錯体と酸素含有有機アルミニウム化合物とを組合わせて用いることができる。

前記メタロセン錯体における周期表第4族元素としては、チタン、ジルコ

ニウムおよびハフニウムが用いられ、特にジルコニウムが好ましい。また、共役炭素5員環を有する錯体は、置換又は無置換のシクロペンタジエニル配位子を有する錯体が一般に用いられる。

好適なメタロセン錯体の例としては、ビス（*n*-オクタデシルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、ビス〔（*t*-ブチルジメチルシリル）シクロペンタジエニル〕ジルコニウムジクロリド、ビス（ジ-*t*-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、（エチリデン-ビスインデニル）ジルコニウムジクロリド、ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド、エチリデンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド及びビス〔3, 3（2-メチルーベンズインデニル）〕ジメチルシランジイルジルコニウムジクロリドなどが挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0020] 一方、前記酸素含有有機アルミニウム化合物としては、例えばメチルアルモキサン、エチルアルモキサン、イソブチルアルモキサンなどが挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0021] B成分として用いることができるエチレン-プロピレンの共重合オリゴマーとしては、特に制限はないが、通常エチレン含有量が10～90モル%、好ましくは20～80モル%の共重合体が用いられる。このような共重合オリゴマーは、粘度指数が高く、かつせん断安定性も良好である。

[0022] 前記B成分の含有量は、A成分とB成分との合計量基準で、80～10質量%であることが好ましく、70～20質量%がより好ましく、50～20質量%が特に好ましい。B成分の含有量が10質量%以上であれば、高い粘度指数の潤滑油が得られ、80質量%以下であれば、溶解性が良好で安定した組成物を得ることができる。

A成分及びB成分の合計量は、潤滑油組成物中の70質量%以上であるこ

とが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましい。

[0023] [(C成分)潤滑油添加剤]

本発明の潤滑油組成物においては、A成分とB成分とを含む組成物に、さらにC成分として潤滑油添加剤を配合することができる。

(C)成分の潤滑油添加剤としては、(c-1)酸化防止剤、(c-2)極圧剤もしくは摩耗防止剤、(c-3)分散剤、及び(c-4)金属系清浄剤などが挙げられ、これらの中から選ばれる1種又は2種以上の潤滑油添加剤を配合することが好ましい。

[0024] 前記(c-1)の酸化防止剤としては、アミン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、及び硫黄系酸化防止剤が挙げられる。

アミン系酸化防止剤としては、例えば、4,4'-ジブ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(アルキル基の炭素数1~20)ジフェニルアミン、フェニル- α -ナフチルアミン、オクチルフェニル- α -ナフチルアミン、ノニルフェニル- α -ナフチルアミンなどのナフチルアミンなどが挙げられる。

[0025] フェノール系酸化防止剤としては、例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノールなどのモノフェノール系酸化防止剤、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-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)などのジフェノール系酸化防止剤が挙げられる。

[0026] 硫黄系酸化防止剤としては、例えば、フェノチアジン、ペンタエリスリトール-テトラキス-(3-ラウリルチオプロピオネート)、ビス(3,5-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)スルフィド、チオジエチレンビス(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、2,6-ジ-tert-ブチル-4-(4,6-ビス(オ

クチルチオ) - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - メチルアミノ) フェノールなどが挙げられる。

[0027] これらの酸化防止剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、その配合量は、潤滑油組成物全量基準で、通常0.01～10質量%、好ましくは0.03～5質量%の範囲で選定される。

[0028] 前記(c-2)の極圧剤もしくは摩耗防止剤としては、硫黄系極圧剤、リン系摩耗防止剤、S-P系極圧剤、ヒドロカルビルジチオリン酸亜鉛、及びチアゾール系極圧剤が挙げられる。

硫黄系極圧剤としては、硫化油脂、硫化脂肪酸、硫化エステル、硫化オレフィン、ジヒドロカルビルポリサルファイド、チアジアゾール化合物、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ができる。

リン系摩耗防止剤としては、リン酸エステル、酸性リン酸エステル、亜リン酸エステル、酸性亜リン酸エステルなどのリン酸エステル類、これらのリン酸エステル類のアミン塩が挙げられる。

[0029] S-P系極圧剤としては、トリフェニルチオフォスフェート、ラウリルトリチオフォスファイトなどのチオリン酸エステルのように、1つの化合物中に硫黄とリンを含むものでもよく、硫黄系極圧剤とリン系極圧剤とを混合して使用してもよい。硫黄系極圧剤とリン系極圧剤とを混合する場合、硫黄系極圧剤とリン系極圧剤としては、前記硫黄系極圧剤及びリン系摩耗防止剤で例示したものをそれぞれ用いればよい。

[0030] また、ジヒドロカルビルジチオリン酸亜鉛(ZnDTP)としては、ヒドロカルビル基が、炭素数1～24の直鎖状又は分枝状のアルキル基、炭素数3～24の直鎖状又は分枝状のアルケニル基、炭素数5～13のシクロアルキル基又は直鎖状若しくは分枝状のアルキルシクロアルキル基、炭素数6～18のアリール基又は直鎖状若しくは分枝状のアルキルアリール基、及び炭素数7～19のアリールアルキル基等のいずれであってもよい。また、アルキル基やアルケニル基は、第1級、第2級及び第3級のいずれであってもよ

い。

[0031] 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, 6-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-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が挙げられる。

これら極圧剤もしくは摩耗防止剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、その配合量は、潤滑油組成物全量基準で、通常0.01～10質量%、好ましくは0.05～5質量%の範囲で選定される。

[0032] 前記 (c-3) の分散剤としては、イミド系分散剤、アミド系分散剤、及びエステル系分散剤が挙げられる。

具体的には、例えば、平均分子量1000～3500のアルケニル基置換アルケニルコハク酸イミド及びそのホウ素化物、ベンジルアミン、アルキルポリアミン、アルケニルコハク酸エステルが挙げられる。

これらの分散剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、その配合量は、潤滑油組成物全量基準で、通常0.05～10質量%、好ましくは0.1～5質量%の範囲で選定される。

[0033] 前記 (c-4) の金属系清浄剤としては、Ca、Mg、Baなどのアルカリ土類金属スルホネート、アルカリ土類金属フェネート、アルカリ土類金属

サリチレート、アルカリ土類金属ホスホネートなどが挙げられる。これらは、中性、塩基性、過塩基性の何れであってもよい。

これらの金属系清浄剤は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせ用いてもよい。その配合量は、潤滑油組成物全量基準で、通常０．０５～３０質量％、好ましくは０．１～１０質量％の範囲で選定される。

[0034] 潤滑油添加剤としては、上記以外に、油性剤、防錆剤、金属不活性化剤、腐食防止剤、流動点降下剤、消泡剤などを適宜配合することができる。

[0035] 本発明における潤滑油添加剤の合計配合量は、通常Ａ成分とＢ成分との合計量１００質量部に対して１～２０質量部配合する。好ましくは、３～１５質量部である。

[0036] 〔その他の成分〕

本発明の潤滑油組成物は、本発明の目的に反しない範囲で、上記以外の成分として潤滑油基油を配合することができる。

前記潤滑油基油としては、１００℃における動粘度が１０mm²/s以下の鉱油及びα-オレフィンオリゴマー、ポリブテン、ポリオールエステルなど合成油を挙げることができる。その配合量は、潤滑油組成物基準で３０質量％以下の範囲であることが好ましい。

[0037] 〔潤滑油組成物〕

本発明の潤滑油組成物は、上記のとおり、Ａ成分とＢ成分及び必要に応じてＣ成分を含有する組成物であるが、該潤滑油組成物は、粘度指数が２２０以上であることが好ましく、２４０以上であることがより好ましく、２６０以上が更に好ましい。粘度指数が２２０以上であれば、省エネルギー、省燃費を達成しながら、高温において摺動部分の油膜の形成が容易にすることができる。

また、本発明の潤滑油組成物は、トラクション係数は、０．０２５以下であることが好ましく、０．０２０以下であることがより好ましい。トラクション係数が０．０２５以下であれば、弾性流体潤滑領域に於ける流体摩擦係数を低減する効果が充分に発揮される。

なお、トラクション係数は、後述する評価方法で測定した値である。

[0038] また、本発明の潤滑油組成物の動粘度については、特に制限はなく、潤滑油組成物の用途や使用条件によって、適宜選択すればよい。

例えば、潤滑油組成物が自動車用変速機油の場合は、 40°C の動粘度が $25\text{ mm}^2/\text{g}$ 以下であり、 100°C の動粘度が $6\text{ mm}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。

[0039] 本発明の潤滑油組成物は、機械要素として転がり軸受、歯車を有する機械装置の動力損失を低減し、省エネルギー・省燃費に寄与する潤滑油であり、工業用軸受油、工業用歯車油、自動車用ギヤ油、自動車用変速機油などに好適に用いられる。

実施例

[0040] 次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、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。

[実施例1～12及び比較例1～11]

第1表に示す基材を用いて第2表に示す組成の潤滑油組成物を調製し、その粘度指数、動粘度、溶解性及びトラクション係数の測定を行った。潤滑油組成物の調製方法は、組成物に用いる基材を 60°C で30分間攪拌混合して行った。

なお、第2表の実施例及び比較例に用いた添加剤は、第1表の添加剤の内容欄に示す化合物のパッケージであって、いずれも同じ添加剤のパッケージである。

また、第1表に示し、第2表で使用する基材の記号は、以下のように区分を示す。

ET : エーテル結合を有する化合物

ET S : エーテル結合とエステル結合を有する化合物

ES : エステル結合を有する化合物

PAO : α -オレフィンオリゴマー

HV-PAO : 高粘度 α -オレフィンオリゴマー

E P O : エチレン-プロピレン共重合オリゴマー

P B : ポリブテン

[0041] また、潤滑油組成物の性状、性能は、以下に示す方法で測定した。

＜潤滑油組成物の性状の測定方法＞

(1) 動粘度

J I S K 2 2 8 3 に準拠して測定した。

(2) 粘度指数

J I S K 2 2 8 3 に準拠して測定した。

＜潤滑油組成物の性能の評価方法＞

(3) 潤滑油組成物の溶解性

前記調製方法で得られた潤滑油組成物を室温で8時間静置した後、該潤滑油組成物の外観を目視で観察して、不溶分の析出の有無を確認した。

不溶分の析出がなく溶解性良好である場合を「OK」、不溶分の析出が認められ溶解性不良である場合を「NG」と表記した。

[0042] (4) トラクション係数

下記の試験機及び測定条件で、トラクション係数を測定した。

試験機 : Mini Traction Machine (PCS Instruments社製)

測定条件:

ボール : 直径19.05mm、AISI 52100軸受鋼

ディスク : 直径50mm、AISI 52100軸受鋼

転がり速度 : 4.0m/s

荷重 : 45N

油温 : 40℃

すべり率 : 10%

[0043]

[表1]

第 1 表

	原材料記号	内 容	C数	O数	O/C 原子比	動粘度 40℃	動粘度 100℃	粘度指数	式(1) 右辺値	式(1) を満たす
低粘度基材	ET1	トリエチレングリコールヘキシルブチルジエーテル	16	4	0.250	325	135	—	4.5	○
	ET2	トリエチレングリコールジブチルエーテル	14	4	0.286	267	116	—	3.4	○
	ET3	ジエチレングリコールヘキシルブチルジエーテル	14	3	0.214	239	107	—	5.6	○
	ET4	ジエチレングリコールジブチルエーテル	13	3	0.231	184	085	—	5.1	○
	ETS1	オレイン酸ブチルエチルエステル	24	3	0.125	751	254	197	8.3	○
	ETS2	ジエチレングリコールモノブチルエーテルn-デカン酸エステル	18	4	0.222	485	177	—	5.3	○
	ETS3	ジエチレングリコールモノエチルエーテルn-デカン酸エステル	16	4	0.250	411	155	—	4.5	○
	ETS4	ジエチレングリコールモノブチルエーテルn-オクタン酸エステル	16	4	0.250	387	150	—	4.5	○
	ETS5	トリエチレングリコールn-オクタン酸エステル	22	6	0.273	892	272	158	3.8	×
	ETS6	トリエチレングリコールモノブチルエーテルn-オクタン酸エステル	18	5	0.278	517	186	—	3.7	×
	ETS7	ジエチレングリコールn-デカン酸エステル	24	5	0.208	1000	294	158	5.8	×
	ET4+ETS1	ET4 (28wt%) + ETS1 (72wt%) 混合油	—	—	0.176	479	182	—	6.7	○
	ES1	セバシン酸ジブチル	—	—	—	578	207	188	—	—
	ES2	セバシン酸ジエチル	—	—	—	383	151	—	—	—
高粘度基材	ES3	アゼライン酸ジエチル	—	—	—	336	136	—	—	—
	ES4	セバシン酸ジ2-エチルヘキシル	—	—	—	115	320	152	—	—
	ES5	イソノニルアルコールのヘプタン酸エステル	—	—	—	313	130	—	—	—
	PAO	1-デセンオリゴマー(「Durasyn162」、INEOS社製)	—	—	—	529	170	—	—	—
	鉱油	水素化分解鉱油(「UltraS-2」、S-Oil社製)	—	—	—	751	225	108	—	—
	HV-PAO 1	「出光 リニアレンPAO V-120」、出光興産社製	—	—	—	1370	129	199	—	—
	HV-PAO 2	「SYNTON PAO 100」、Chemtura社製	—	—	—	1260	99.6	167	—	—
	EPO	「Lucant HC100」、三井化学社製	—	—	—	1300	100	165	—	—
	HV-PAO 3	「出光 リニアレンPAO V-50」、出光興産社製	—	—	—	400	47.9	181	—	—
	PB	「日石ポリブテンHV-100」、JX日鉱日石エネルギー社製	—	—	—	—	224	—	—	—
添加剤	Add	S-P系極圧剤、ZnDIP、Mgスルホネート、イミド系分散剤及び清泡剤	—	—	—	—	—	—	—	—

[0044] [表2]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
基材の配合割合（質量％）	低粘度基材	ET1	57.0										
		ET2	55.0										
		ET3		53.5									
		ET4			50.5								
		ETS1				69.5							58.0
		ETS2					62.0						
		ETS3						60.0					
		ETS4							59.0				
		ETS5											
		ETS6											
		ETS7											
		ET4+ETS1							62.0		62.0	67.0	
		ES1											
		ES2											
		ES3											
		ES4											
		ES5											
	高粘度基材	PAO											
		鉱油											
		HV-PAO 1	35.0	37.0	38.5	41.5	22.5	32.0	33.0	30.0	30.0	25.0	
		HV-PAO 2											
		EPO											
		HV-PAO 3											34.0
		PB											
		Add	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
		溶解性	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
		動粘度40℃ [mm ² /s]	21.3	20.9	20.3	19.9	22.4	22.5	22.3	21.4	22.3	22.7	24.2
性状・物性の能	動粘度100℃ [mm ² /s]	6.13	6.03	6.15	6.16	6.05	6.07	6.09	6.16	6.10	6.00	6.15	6.16
	粘度指数	267	267	266	265	242	248	242	251	262	240	244	222
	トラクション係数	0.016	0.014	0.016	0.015	0.019	0.020	0.019	0.019	0.018	0.018	0.018	0.024

[0045]

[表3]

第 2 表 -2

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11
基材の配合割合（質量％）	低粘度基材	ET1										
		ET2										
		ET3										
		ET4										
		ETS1										
		ETS2										
		ETS3										
		ETS4										
		ETS5	67.0									
		ETS6		62.0								
		ETS7			72.0							
		ET4+ETS1										55.0
		ES1			67.0							
		ES2				60.0						
		ES3					58.0					
		ES4						75.0				
性状・物性の能	高粘度基材	ES5							58.4			
		PAO								62.5		
		鉱油									68.0	
		HV-PAO 1	25.0	30.0	20.0	25.0	32.0	34.0	33.6	29.5	24.0	
		HV-PAO 2										
		EPO										
		HV-PAO 3										
		PB										37.0
	添加剤	Add	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
	溶解性		NG	NG	NG	NG	NG	OK	OK	OK	OK	OK
	動粘度40℃	[mm ² /s]			24.3			25.3	20.8	24.3	25.7	27.3
	動粘度100℃	[mm ² /s]			6.03			6.09	6.02	6.04	6.15	6.11
	粘度指数	[—]			212			204	267	214	202	183
	トラクション係数	[—]			0.031			0.038	0.037	0.032	0.046	0.048

[0046] 第2表から以下のことが分かる。

本発明の低粘度合成油及び高粘度合成油を含有する潤滑油組成物は、粘度

指数が220以上で極めて高く、トラクション係数も0.024以下で極めて小さい。さらにこれらの組成物は、溶解性も良好であり安定した組成物である（実施例1～12）。

これに対し低粘度合成油が、式（1）を満たさないエーテル結合を有する化合物である比較例1～3、低粘度合成油の動粘度（40℃）が10mm²/s以上のものである比較例3、7あるいは低粘度合成油がエーテル結合を有する化合物でない比較例4～10、並びに高粘度合成油が本発明で規定する化合物でない比較例11では、安定な組成物が得られない、トラクション係数が大きいなど、いずれも本発明の目的を達成することができない。

産業上の利用可能性

[0047] 本発明によれば、粘度指数が極めて高く、同時に弾性流体潤滑領域に於ける流体摩擦係数であるトラクション係数が低い潤滑油組成物であって、省エネルギー、省燃費に優れる潤滑油組成物を提供することができる。したがって、特に、転がり軸受や歯車を有する機械装置の動力損失を低減できる省エネルギー、省燃費に優れ、工業用軸受油、工業用歯車油、自動車用ギヤ油、自動車用変速基油をはじめ、種々の潤滑油組成物として、有効に利用することができる。

請求の範囲

[請求項1] 下記の（Ａ）成分及び（Ｂ）成分を含有することを特徴とする潤滑油組成物。

（Ａ）分子中にエーテル結合を有する 40℃ の動粘度が 10 mm²/s 未満の化合物であって、該化合物を構成する酸素原子数及び炭素原子数の比（O/C 比）と前記化合物の 40℃ の動粘度（mm²/s）とが下記の式（１）

$$40^{\circ}\text{Cの動粘度} \leq 12 - [(O/C \text{ 比}) \times 30] \quad \dots \quad (1)$$

を満足する低粘度合成油。

（Ｂ）100℃ の動粘度が 40 mm²/s 以上の炭化水素系合成油であって、 α -オレフィンオリゴマー、 α -オレフィンオリゴマーの水素化物及びエチレン-プロピレンの共重合オリゴマーから選ばれる 1 種又は 2 種以上の高粘度合成油。

[請求項2] 前記（Ａ）成分が、下記の（a-1）～（a-3）から選ばれる 1 種又は 2 種以上の化合物である請求項 1 に記載の潤滑油組成物。

（a-1）ジ（又はトリ）エチレングリコールのジアルキルエーテル

（但し、ジアルキルエーテルの 2 つのアルキル基は、同一でも異なってもよい。）

（a-2）一方の片末端がアルキルエーテル、他方の片末端がアルキルエステルであるジ（又はトリ）エチレングリコール

（a-3）飽和又は不飽和脂肪酸のアルコキシアルキルエステル

[請求項3] 前記（Ｂ）成分が、100℃ の動粘度が 100～150 mm²/s の α -オレフィンオリゴマー及び／又は当該 α -オレフィンオリゴマーの水素化物である請求項 1 又は 2 に記載の潤滑油組成物。

[請求項4] 前記（Ｂ）成分が、メタロセン触媒を用いて得られた α -オレフィンオリゴマー及び／又は当該 α -オレフィンオリゴマーの水素化物で

ある請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の潤滑油組成物。

[請求項5] さらに、（C）成分として、酸化防止剤、極圧剤もしくは摩耗防止剤、分散剤及び金属系清浄剤から選ばれる 1 種又は 2 種以上の潤滑油添加剤を含む請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の潤滑油組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/077480

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10M111/04(2006.01)i, C10M105/18(2006.01)n, C10M105/34(2006.01)n,
C10M105/38(2006.01)n, C10M107/02(2006.01)n, C10M107/06(2006.01)n,
C10N20/02(2006.01)n, C10N30/00(2006.01)n, C10N30/02(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)

C10M101/00-177/00

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 2007-505191 A (Exxonmobil Chemical Patents Inc.), 08 March 2007 (08.03.2007), claims; examples & US 2005/0059563 A1 & WO 2005/028599 A1	1-5
A	JP 2008-530268 A (Exxonmobil Chemical Patents Inc.), 07 August 2008 (07.08.2008), claims; examples & US 2006/0178279 A1 & WO 2006/083632 A1	1-5
A	JP 59-89397 A (Uniroyal, Inc.), 23 May 1984 (23.05.1984), claims; examples & US 4956122 A & EP 0088453 A1 & KR 10-1990-0005101 B1	1-5

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 January, 2013 (16.01.13)Date of mailing of the international search report
29 January, 2013 (29.01.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/077480

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-508531 A (Ethyl Corp.), 10 September 1996 (10.09.1996), claims; examples & US 5358650 A & US 5571445 A & WO 1994/022990 A1	1-5
A	JP 2007-137953 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 07 June 2007 (07.06.2007), claims; examples & US 2009/0270295 A1 & EP 1956073 A1 & WO 2007/058082 A1 & KR 10-2008-0066954 A & CN 101305084 A	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/077480

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

C10N30/06(2006.01)n, *C10N40/02*(2006.01)n, *C10N40/04*(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 (I P C))

Int.Cl. C10M111/04(2006.01)i, C10M105/18(2006.01)n, C10M105/34(2006.01)n, C10M105/38(2006.01)n,
C10M107/02(2006.01)n, C10M107/06(2006.01)n, C10N20/02(2006.01)n, C10N30/00(2006.01)n,
C10N30/02(2006.01)n, C10N30/06(2006.01)n, C10N40/02(2006.01)n, C10N40/04(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 (I P C))

Int.Cl. C10M101/00-177/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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 2007-505191 A (エクソンモービル・ケミカル・パテント・インク) 2007.03.08, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2005/0059563 A1 & WO 2005/028599 A1	1-5
A	JP 2008-530268 A (エクソンモービル・ケミカル・パテント・インク) 2008.08.07, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2006/0178279 A1 & WO 2006/083632 A1	1-5

☒ 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

1 6 . 0 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 1 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

坂井 哲也

4 Z

3 5 5 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 0

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	JP 59-89397 A (ユニロイヤル・インコーポレーテッド) 1984. 05. 23, 特許請求の範囲, 実施例 & US 4956122 A & EP 0088453 A1 & KR 10-1990-0005101 B1	1-5
A	JP 8-508531 A (エチル・コーポレーション) 1996. 09. 10, 特許請求の範囲, 実施例 & US 5358650 A & US 5571445 A & WO 1994/022990 A1	1-5
A	JP 2007-137953 A (出光興産株式会社) 2007. 06. 07, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2009/0270295 A1 & EP 1956073 A1 & WO 2007/058082 A1 & KR 10-2008-0066954 A & CN 101305084 A	1-5