

(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
2015年7月30日(30.07.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/111746 A1

- (51) 国際特許分類:
C10M 169/04 (2006.01) *C10N 20/00* (2006.01)
C10M 101/02 (2006.01) *C10N 20/02* (2006.01)
C10M 135/18 (2006.01) *C10N 30/00* (2006.01)
C10M 145/14 (2006.01) *C10N 30/04* (2006.01)
C10M 159/22 (2006.01) *C10N 30/06* (2006.01)
C10M 159/24 (2006.01) *C10N 30/08* (2006.01)
C10N 10/02 (2006.01) *C10N 30/10* (2006.01)
C10N 10/04 (2006.01) *C10N 40/25* (2006.01)
C10N 10/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/052084
(22) 国際出願日: 2015年1月26日(26.01.2015)
(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 2014-012231 2014年1月27日(27.01.2014) JP
(71) 出願人: 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: 宇高 俊匡 (UTAKA, Toshimasa); 〒2990107 千葉県市原市姉崎海岸2-4番地4 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

虎ノ門E Sビル7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, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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, ST, 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, KM, 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: LUBRICATING OIL COMPOSITION FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINE

(54) 発明の名称: 内燃機関用潤滑油組成物

(57) Abstract: This lubricating oil composition for an internal combustion engine contains lubricating oil base oil, (A1) basic calcium salicylate having a TBN of 200 mg KOH/g or higher, (A2) basic sodium sulfonate having a TBN of 200 mg KOH/g or higher and/or basic calcium sulfonate having a TBN of 50 mg KOH/g or lower, (B) a binuclear organic molybdenum compound and/or trinuclear organic molybdenum compound, and (C) polyalkyl(meth)acrylate of SSI 30 or lower, the total molybdenum content derived from binuclear and trinuclear organic molybdenum compounds being 0.025 mass% or higher relative to the total composition, and the high-temperature high-shear viscosity and NOACK evaporation loss (250°C, 1 hr) being set at predetermined values.

(57) 要約: 本発明の内燃機関用潤滑油組成物は、潤滑油基油、(A1) TBNが200mg KOH/g以上の塩基性カルシウムサリシレート、(A2) TBNが200mg KOH/g以上の塩基性ナトリウムスルホネート及び/又はTBNが50mg KOH/g以下の塩基性カルシウムスルホネート、(B) 二核の有機モリブデン化合物、及び/又は三核の有機モリブデン化合物、及び(C) SSI 30以下のポリアルキル(メタ)アクリレートを含有し、二核及び三核の有機モリブデン化合物由来のモリブデン含有量合計が、組成物全量に対して0.025質量%以上であり、高温高せん断粘度及びNOACK蒸発量(250°C、1時間)を所定値としたものである。



WO 2015/111746 A1

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し、特に、低粘度化された内燃機関用潤滑油組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、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、排出ガス規制等厳しくなる一方である。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。以上の理由から自動車の省燃費化はますます進められると考えられる。自動車の省燃費化は、自動車の軽量化、エンジンの改良等、自動車自体の改良と共にエンジンでの摩擦ロスを防ぐためのエンジン油の低粘度化、良好な摩擦調整剤の添加等、エンジン油の改善も重要となっている。

例えば、特許文献1には、比較的 low 粘度の鉱油系基油に、ポリメタアクリレート系の粘度指数向上剤、サリチレート系金属清浄剤、モリブデン系摩擦調整剤等を添加することにより、内燃機関の燃費を向上できる、150℃における高温高せん断度が2.6 mPa・s、100℃における高温高せん断粘度が5.5～5.9 mPa・sの内燃機関用潤滑油組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2007-217494号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ところで、近年、環境規制等により省燃費化の要求は更に高まってきており、環境規制に対応したガソリン、ディーゼル、ガスエンジンなどの内燃機関に使用される潤滑油は、更なる低粘度化が検討されている。

しかしながら、低粘度化された潤滑油組成物は、従来、高い摩耗防止性や低燃費性を確保しつつ、高温酸化安定性及び清浄性を良好にするのは困難であった。例えば、特許文献1の配合をそのまま利用して潤滑油を更に低粘度化すると、高温酸化安定性及び清浄性が悪化する等の弊害が生じる。

[0005] 本発明は、以上の事情に鑑みてなされたものであり、本発明の課題は、内燃機関に使用され、低粘度化された潤滑油組成物の高い摩耗防止性及び低燃費性を確保しながら、高温酸化安定性及び清浄性を向上させることである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、低粘度化された内燃機関用潤滑油組成物に、特定の金属系清浄剤、有機モリブデン化合物、及び粘度指数向上剤を配合することにより、その課題を解決できることを見出し、以下の本発明を完成させた。

すなわち、本発明は、以下の(1)～(7)を提供するものである。

(1) 潤滑油基油と、

(A1) 過塩素酸法による全塩基価が200mg KOH/g以上の塩基性カルシウムサリシレートと、

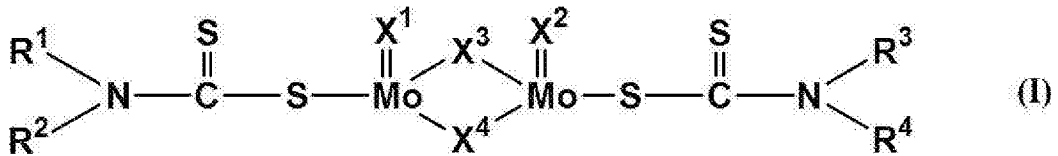
(A2) 過塩素酸法による全塩基価が200mg KOH/g以上の塩基性ナトリウムスルホネート及び／又は過塩素酸法による全塩基価が50mg KOH/g以下の塩基性カルシウムスルホネートと、

(B) 下記の一般式(I)で示される二核の有機モリブデン化合物、及び／又は下記一般式(II)で示される三核の有機モリブデン化合物と、

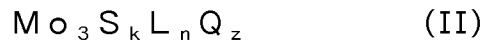
(C) SS130以下のポリアルキル(メタ)アクリレートとを含有し、前記二核及び三核の有機モリブデン化合物由来のモリブデン含有量合計が、組成物全量に対して0.025質量%以上であり、

100℃における高温高せん断粘度が4.0～5.0mPa・s、150℃における高温高せん断粘度が2.5mPa・s以下であり、かつNOACK蒸発量(250℃、1時間)が15質量%以下である内燃機関用潤滑油組成物。

[化1]



(式 (I) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は炭素数4～22の炭化水素基を表し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、同一であってもよいし、異なってもよい。 $\text{X}^1 \sim \text{X}^4$ は、各々硫黄原子又は酸素原子を表す。)



(式 (II) において、Lはそれぞれ独立に、炭素原子を含有する有機基を有する、リガンドであり、リガンドの有機基全ての中には少なくとも合計21個の炭素原子が存在し；nは1から4であり；kは4から7であり；Qは、中性電子を供与する化合物であり；zは0から5であり、且つ非化学量論の値を含む)

(2) 有機モリブデン化合物を組成物全量に対してモリブデン含有量で0.04～0.1質量%含有する上記(1)に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

(3) 前記ポリアルキル(メタ)アクリレートを組成物全量に対して2～20質量%含有する上記(1)又は(2)に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

(4) (A2)成分として、過塩素酸法による全塩基価が200mg KOH/g以上の塩基性ナトリウムスルホネートを少なくとも含有する上記(1)～(3)のいずれかに記載の内燃機関用潤滑油組成物。

(5) (A2)成分として、過塩素酸法による全塩基価が50mg KOH/g以下の塩基性カルシウムスルホネートをさらに含有する上記(4)に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

(6) さらに一核の有機モリブデン化合物を含有する上記(1)～(5)のいずれかに記載の内燃機関用潤滑油組成物。

(7) 本発明の内燃機関用潤滑油組成物の製造方法は、潤滑油基油に、

(A1) 過塩素酸法による全塩基価が200mg KOH/g以上の塩基性カルシウムサリシレート、

(A2) 過塩素酸法による全塩基価が200mg KOH/g以上の塩基性ナトリウムスルホネート及び／又は過塩素酸法による全塩基価が50mg KOH/g以下の塩基性カルシウムスルホネート、

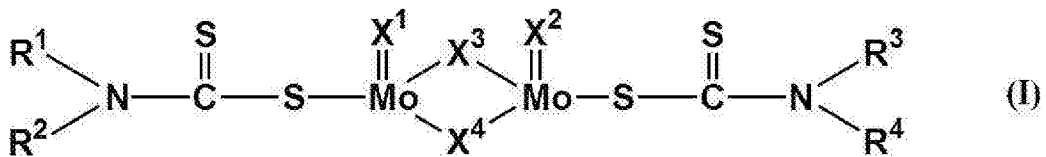
(B) 下記的一般式(I)で示される二核の有機モリブデン化合物、及び／又は下記一般式(II)で示される三核の有機モリブデン化合物、及び

(C) SS130以下のポリアルキル(メタ)アクリレートを配合し、内燃機関用潤滑油組成物を製造する内燃機関用潤滑油組成物の製造方法であつて、

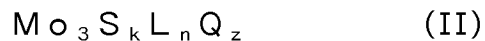
内燃機関用潤滑油組成物において、前記二核及び三核の有機モリブデン化合物由来のモリブデン含有量合計が、組成物全量に対して0.025質量%以上であり、

内燃機関用潤滑油組成物の100℃における高温高せん断粘度が4.0～5.0mPa・s、150℃における高温高せん断粘度が2.5mPa・s以下であり、かつNOACK蒸発量(250℃、1時間)が15質量%以下である、内燃機関用潤滑油組成物の製造方法。

[化2]



(式(I)中、R¹～R⁴は炭素数4～22の炭化水素基を表し、R¹～R⁴は、同一であってもよいし、異なってもよい。X¹～X⁴は、各々硫黄原子又は酸素原子を表す。)



(式(II)において、Lはそれぞれ独立に、炭素原子を含有する有機基を有する、リガンドであり、リガンドの有機基全ての中には少なくとも合計21個の炭素原子が存在し；nは1から4であり；kは4から7であり；Qは、中性電子を供与する化合物であり；zは0から5であり、且つ非化学量論の値を含む)

発明の効果

[0007] 本発明では、低粘度化された内燃機関用潤滑油組成物における耐摩耗性や低燃費性能を確保しつつ、高温酸化安定性及び清浄性を向上させることができる。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

[内燃機関用潤滑油組成物]

本実施形態の内燃機関用潤滑油組成物（以下、単に「潤滑油組成物」と称することもある）は、潤滑油基油と、（A）金属系清浄剤として（A1）TBNが200mg KOH/g以上の塩基性カルシウムサリシレート、及び（A2）TBNが200mg KOH/g以上の塩基性ナトリウムスルホネート及び／又はTBNが50mg KOH/g以下の塩基性カルシウムスルホネートと、（B）摩擦調整剤として二核の有機モリブデン化合物及び／又は三核の有機モリブデン化合物を少なくとも含む有機モリブデン化合物と、（C）粘度指数向上剤としてポリアルキル（メタ）アクリレートを含むものである。

なお、TBNとは、JIS K-2501：過塩素酸法で測定された全塩基価である。

[0009] 潤滑油組成物は、150℃における高温高せん断粘度（HTHS粘度）が、2.5mPa・s以下となるものである。また、100℃における高温高せん断粘度（HTHS粘度）が4.0～5.0mPa・sとなる。潤滑油組成物は、150℃、100℃におけるHTHS粘度がこれらの範囲になることで、潤滑油組成物の低燃費性を向上させやすくなる。

150℃におけるHTHS粘度は、好ましくは2.0～2.5mPa・s、より好ましくは2.2～2.5mPa・sである。また、100℃におけるHTHS粘度は、好ましくは4.0～4.75mPa・sである。

潤滑油組成物のNOACK蒸発量（250℃、1時間）は、15質量%以下となる。NOACK蒸発量が15質量%より大きくなると、高温酸化安定

性が悪化して、潤滑油組成物の増粘等が起こりやすくなる。NOACK蒸発量（250℃、1時間）は、10質量%以上であることが低燃費性向上のためには好ましい。

[0010] [潤滑油基油]

本発明において用いる潤滑油基油としては、特に制限はなく、従来、潤滑油の基油として使用されている鉱油及び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、水素化精製等のうちの1つ以上の処理を行って精製した鉱油等が挙げられる。

[0011] 一方、合成油としては、例えば、ポリブテン、 α -オレフィン単独重合体や共重合体（例えばエチレン- α -オレフィン共重合体）などのポリオレフィン、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の各種のエステル、例えば、ポリフェニルエーテルなどの各種のエーテル、ポリグリコール、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、ワックスやGTL WAXを異性化することによって製造される基油などが挙げられる。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。

[0012] 本発明においては、基油として、前記鉱油を一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、前記合成油を一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。更には、鉱油一種以上と合成油一種以上とを組み合わせて用いてもよい。

また、潤滑油組成物において、潤滑油基油は、潤滑油組成物全量に対して、通常、70質量%以上、好ましくは70~97質量%、より好ましくは70~95質量%含有される。

[0013] 潤滑油基油の粘度については特に制限はないが、100℃における動粘度が、2.0~10mm²/sの範囲であることが好ましく、より好ましくは2

、 2 ~ 6 . 5 m m ² / s の範囲である。

1 0 0 ° C における動粘度をこれら範囲とすることにより、潤滑油組成物を低粘度化し、潤滑油組成物の 1 0 0 ° C 、 1 5 0 ° C における H T H S 粘度を上記した所定の範囲にしやすくなる。

さらに、潤滑油基油の粘度指数は、1 0 0 以上が好ましく、より好ましくは 1 2 0 以上、さらに好ましくは 1 3 0 以上である。粘度指数を 1 0 0 以上と高くすることで、潤滑油基油の温度変化に伴って起こる粘度変化が小さくなる。

また、潤滑油基油としては、環分析による % C _p が 7 5 % 以上であることが好ましく、より好ましくは 8 0 % 以上、さらに好ましくは 8 5 % 以上である。 % C _p を 7 5 % 以上とすることで、潤滑油組成物における高温酸化安定性を良好にすることができる。環分析による % C _p とは、環分析 n - d - M 法にて算出したパラフィン分の割合（百分率）を示し、A S T M D - 3 2 3 8 に従って測定されたものである。

[0014] [(A) 成分]

本発明では、潤滑油組成物に、(A) 金属系清浄剤として (A 1) T B N が 2 0 0 m g K O H / g 以上の塩基性カルシウムサリシレートに加えて、(A 2) T B N が 2 0 0 m g K O H / g 以上の塩基性ナトリウムスルホネート及び/又は T B N が 5 0 m g K O H / g 以下の塩基性カルシウムスルホネートを含有させたものである。

T B N が比較的高い塩基性カルシウムサリシレート ((A 1) 成分) は、清浄性が比較的高いため、金属系清浄剤として好ましいが、本発明の組成物において (A) 成分として (A 1) 成分を単独使用すると、高温酸化安定性を悪化させ、求める省燃費性を実現できない。そこで、本発明においては、(A 1) 成分に加えて塩基性ナトリウムスルホネート等の (A 2) 成分を組み合わせて使用することで、清浄性を高いものに維持しつつ、高温酸化安定性を良好にして増粘を防止し、省燃費性能を実現する。

[0015] (A 1) 成分として使用される塩基性カルシウムサリシレートの全塩基価

(TBN)は、200～500mg KOH/gが好ましく、200～400mg KOH/gがより好ましく、200～350mg KOH/gが特に好ましい。TBNが200mg KOH/g未満では、清浄性が不十分であり、含有量を増やす必要があるため、粘度特性が悪化し低燃費性が不十分になる等の不具合が生じる。また、500mg KOH/gを超えると沈殿物が生じやすくなる。

(A1)成分である塩基性カルシウムサリシレートとしては、ジアルキルサリチル酸等のアルキルサリチル酸のカルシウム塩を用い、そのカルシウム塩を塩基化したものが挙げられる。アルキルサリチル酸を構成するアルキル基は、炭素数4～30のものが好ましく、より好ましくは炭素数6～18の直鎖又は分枝アルキル基である。

[0016] 本発明では、上記の(A1)成分に加えて、所定のTBNを有する(A2)成分を使用することで、高温酸化安定性を高めて増粘させることなく清浄性を高められる。具体的には、(A2)成分として使用される塩基性ナトリウムスルホネートのTBNは、200mg KOH/g以上であるが、200～500mg KOH/gが好ましく、(A1)成分のTBNより高いほうがより好ましく、具体的には300～500mg KOH/gがより好ましく、400～500mg KOH/gが特に好ましい。

TBNが200mg KOH/g未満では、高温酸化安定性が良好とならずに増粘が生じ、また配合量を増やす必要が生じて沈殿物が生じやすい等の不具合が生じる。また、500mg KOH/gを超えると沈殿物が生じやすくなる。

また、(A2)成分として使用される塩基性カルシウムスルホネートのTBNは、50mg KOH/g以下であるが、5～50mg KOH/gが好ましく、10～30mg KOH/gであることがより好ましい。塩基性カルシウムスルホネートのTBNが50mg KOH/gより大きくなると、高温酸化安定性や清浄性が悪化したりする不具合が生じる。また、5mg KOH/g以上とすると、酸化安定性や清浄性が向上しやすく好ましい。

[0017] 塩基性ナトリウムスルホネートとしては、各種スルホン酸のナトリウム塩を塩基化したものを使用できる。塩基性カルシウムスルホネートとしては、各種スルホン酸のカルシウム塩を塩基化したものを使用できる。

塩基性ナトリウムスルホネート及び塩基性カルシウムスルホネートにおいて使用されるスルホン酸としては、芳香族石油スルホン酸、アルキルスルホン酸、アリールスルホン酸、アルキルアリールスルホン酸等があり、具体的には、例えばドデシルベンゼンスルホン酸、ジラウリルセチルベンゼンスルホン酸、パラフィンワックス置換ベンゼンスルホン酸、ポリオレフィン置換ベンゼンスルホン酸、ポリイソブチレン置換ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などを挙げるができる。

[0018] 本発明では、(A2)成分として、TBNが200mg KOH/g以上の塩基性ナトリウムスルホネートを潤滑油組成物に含有させると、比較的少ない含有量で酸化安定性や清浄性を良好にできる点で好ましい。また、TBNが200mg KOH/g以上の塩基性ナトリウムスルホネート及びTBNが50mg KOH/g以下の塩基性カルシウムスルホネートの両方を配合すると、酸化安定性及び清浄性をより良好にできる点で好ましい。

[0019] (A1) TBNが200mg KOH/g以上の塩基性カルシウムサリシレートは、組成物全量基準で、好ましくは0.5~5.0質量%、より好ましくは1.0~3.5質量%含有される。0.5質量%以上含有されることで、清浄剤としての機能を十分に発揮することができ、また、(A2)成分と併用することで高温酸化安定性をより良好にすることができる。また、5.0質量%以下とすることでその添加量に見合った機能を発揮する。

また、TBNが200mg KOH/g以上の塩基性ナトリウムスルホネートは、潤滑油組成物に含有される場合、その含有量は、上記(A1)成分の含有量より少ない量でよく、組成物全量基準で、好ましくは0.05~2.0質量%、より好ましくは0.10~0.70質量%である。0.05質量%以上含有されることで、金属清浄剤としての機能を十分に発揮することができ、高温酸化安定性をより良好にすることができる。また、2.0質量%

以下とすることでその添加量に見合った機能を発揮することができる。

また、TBNが50 mg KOH/g以下の塩基性カルシウムスルホネートは、潤滑油組成物に含有される場合、その含有量は、上記(A1)成分の含有量より少ない量でよく、組成物全量基準で、好ましくは0.15~3.0質量%、より好ましくは0.30~1.5質量%である。0.15質量%以上含有されることで、金属清浄剤としての機能を発揮することができ、また、高温酸化安定性をより良好にすることができる。また、3.0質量%以下とすることでその添加量に見合った機能を発揮する。

また、潤滑油組成物が、(A2)成分として、TBNが200 mg KOH/g以上の塩基性ナトリウムスルホネートと、TBNが50 mg KOH/g以下の塩基性カルシウムスルホネートの両方を含有する場合、TBNが200 mg KOH/g以上の塩基性ナトリウムスルホネートの配合量は、TBNが50 mg KOH/g以下の塩基性カルシウムスルホネートの配合量より少ないほうがよい。

また、(A2)成分の上記含有量の合計は、上記(A1)成分の含有量よりも少ないほうがよく、好ましくは0.2~4.0質量%、より好ましくは0.5~2.5質量%程度である。

[0020] 上記のように、(A)成分を含有することで、潤滑油組成物は、そのカルシウム含有量が質量基準で500~3000 ppmとなることが好ましく、800~2500 ppmとなることがより好ましく、1000~2300 ppmとなることがさらに好ましい。

また、(A2)成分として塩基性ナトリウムスルホネートを含有することで、潤滑油組成物は、そのナトリウム含有量が質量基準で100~1200 ppmとなることが好ましく、200~1000 ppmとなることがより好ましく、200~800 ppmとなることがさらに好ましい。

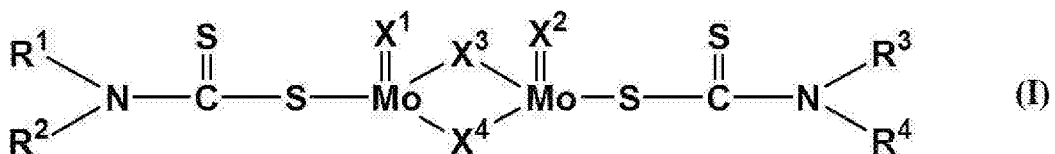
また、上記ナトリウム含有量に対するカルシウム含有量の比(Ca/Na比)は、1.5~7が好ましく、2~6がより好ましく、2.5~4がさらに好ましい。Ca/Na比をこのような範囲内とすることで、高温酸化安定

性を良好にして、求める省燃費性を実現しやすくなる。

[0021] [(B)成分]

(B)成分の有機モリブデン化合物は、二核の有機モリブデン化合物及び／又は三核の有機モリブデン化合物を含むものである。本発明において、二核の有機モリブデン化合物は、下記一般式(I)で示されるものであり、また、三核の有機モリブデン化合物は、下記一般式(II)で示されるものである。

[0022] [化3]

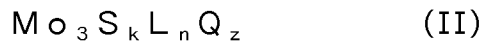


[0023] 式(I)において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は炭素数4～22の炭化水素基を表し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、同一であってもよいし、異なってもよい。炭素数が3以下になると油溶性が悪く、23以上になると融点が高くなりハンドリングが悪くなるとともに摩擦低減能が低くなる。上記観点からその炭素数は好ましくは炭素数4～18、さらに好ましくは炭素数8～13である。上記炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキルアリール基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基が挙げられ、分枝鎖または直鎖のアルキル基又はアルケニル基が好ましく、分枝鎖または直鎖のアルキル基がより好ましい。炭素数8～13の分枝鎖または直鎖のアルキル基としては、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、イソノニル基、*n*-デシル基、イソデシル基、ドデシル基、トリデシル基、イソトリデシル基等が挙げられる。基油への溶解性、貯蔵安定性及び摩擦低減能の観点から R^1 及び R^2 が同一のアルキル基、 R^3 及び R^4 が同一のアルキル基であって、 R^1 及び R^2 のアルキル基と R^3 及び R^4 のアルキル基が異なることが好ましい。

式(I)において $\text{X}^1 \sim \text{X}^4$ は硫黄原子又は酸素原子を表し、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^4$ は同一であってもよいし、異なってもよい。好ましくは式(I)における硫黄原子と酸素原子の比が、硫黄原子/酸素原子=1/3～3/1、より好まし

くは 1.5 / 2.5 ~ 3 / 1 である。上記範囲内であれば、耐腐食性や、基油に対する溶解性の面で良好な性能が得られる。また、 $X^1 \sim X^4$ の全てが硫黄原子又は酸素原子であってもよい。

[0024]

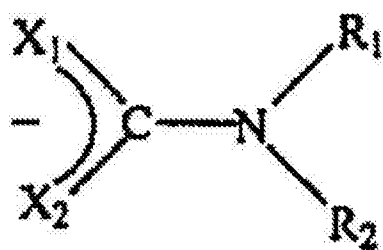
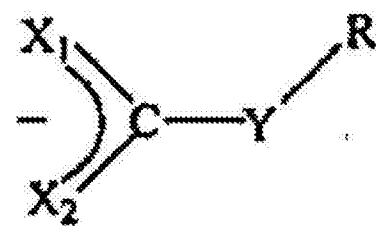
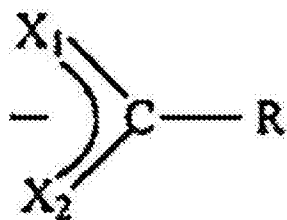


一般式 (II) において、L はそれぞれ独立に、炭素原子を含有する有機基を有する、選択されたリガンドであり；n は 1 から 4 であり；k は 4 から 7 の中で変化し；Q は中性電子を供与する化合物の群から選択されるものであり、例えばそれぞれ独立に、水、アミン、アルコール、及びエーテル等から選択されるものであり；z は 0 から 5 の範囲であり、且つ非化学量論の値を含む。リガンドの有機基全ての中には、例えば、少なくとも 25 個の炭素原子、少なくとも 30 個の炭素原子、又は少なくとも 35 個の炭素原子といったように、上記化合物を油溶性とするのに、少なくとも合計 21 個の炭素原子が存在しているべきである。

上記リガンドは、例えば、以下のリガンド及びその混合物からなる群から選択される。

[0025]

[化4]



これらの式中、X、X₁、X₂、及びYは、それぞれ独立して、酸素及び硫黄の群から選択され、並びにR₁、R₂、及びRは、独立して、水素及び有機基から選択され、これらは同一であっても異なってもよい。

[0026] 好ましくは、上記有機基は、（例えば、リガンドの残部に結合する炭素原子が第1級又は第2級である）アルキル、アリール、置換アリール、及びエーテル基等のヒドロカルビル基である。より好ましくは、それぞれのリガンドは、同一のヒドロカルビル基を有する。

[0027] 「ヒドロカルビル」なる用語は、リガンドの残部に直接結合する炭素原子を有する置換基を示し、本発明の範囲内において、その特性が主にヒドロカルビルである。斯かる置換基は、以下のものを含む：

1. 炭化水素置換基、即ち、脂肪族の置換基（例えば、アルキル又はアルケニル）、脂環式の置換基（例えば、シクロアルキル又はシクロアルケニル）、芳香族基、脂肪族基、及び脂環式基に置換された芳香核等、並びに環がリガンド中のもう一つの箇所を介して完結している環式基（即ち、任意の2つの示された置換基がともに脂環式基を形成してもよい）。

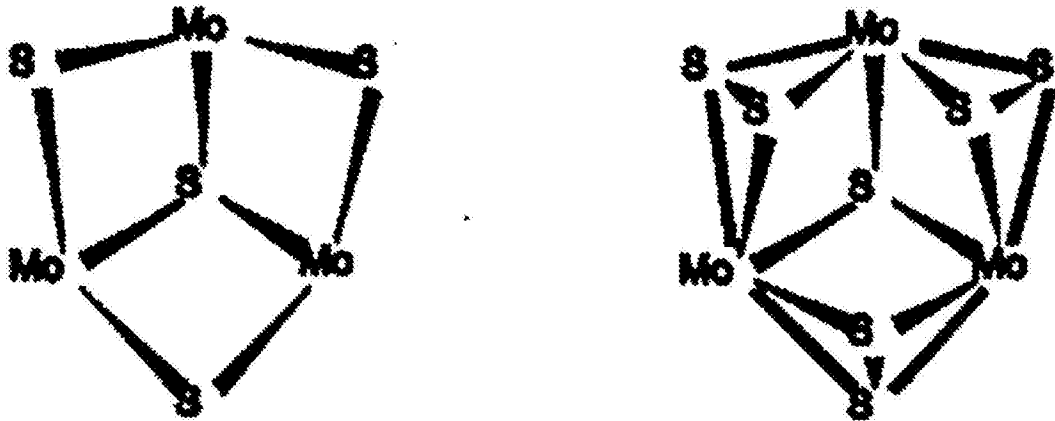
2. 置換された炭化水素置換基、即ち、本発明の範囲内において、置換基の主にヒドロカルビルの特性を変化させない非炭化水素基を含むもの。非炭化水素基としては、例えば、特にクロロ、フルオロ等のハロ、アミノ、アルコキシ、メルカプト、アルキルメルカプト、ニトロ、ニトロソ、スルホキシ等が挙げられる。

[0028] 重要なことは、上記リガンドの有機基は、上記化合物に油溶性を与えるのに十分な数の炭素原子を有していることである。例えば、それぞれの基における炭素原子の数は、一般的に1個から約100個、好ましくは1個から30個、より好ましくは4個から20個の間に及ぶ。好ましいリガンドは、アルキルキサントゲン酸塩、カルボン酸塩、ジアルキルジチオカルバミン酸塩、及びこれらの混合物を含む。最も好ましいものは、ジアルキルジチオカルバミン酸塩である。当業者は、（以下で議論されるとおり）上記化合物の形成には、核の電荷のバランスが取れるように、適切な電荷を有するリガンドを選択することが要求されることを認識するであろう。

式 $M o_3 S_k L_n Q_z$ を有する化合物は、アニオン性のリガンドに囲まれたカチオン性の核を有し、そのカチオン性の核は、正味+4の電荷を有する以下に示すような構造により示される。

[0029]

[化5]



[0030] 従って、これらの核を可溶化させるために、全てのリガンド中の合計の電荷は-4にならなくてはならない。4個のモノアニオン性のリガンドが好ましい。如何なる理論にも束縛されることを希望しなければ、2以上の3核の核に、1個以上のリガンドが結合するか、1個以上のリガンドで相互に接続されていてもよく、そのリガンドが多価のもの（即ち、1個以上の核への複数の連結部を有する）であってもよい。酸素及び／又はセレンウムが、核中の硫黄を置換していてもよい。

[0031] 油溶性の3核の有機モリブデン化合物が好ましく、適切な液体／溶媒中で、 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ 等のモリブデン源（ここで、 n は0と2との間で変化し、非化学量論の値を含む）を、テトラアルキルチウラムジスルフィド等の適切なりガンド源と反応させることにより調製することができる。他の油溶性の3核のモリブデン化合物は、適切な溶媒中、 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ 等のモリブデン源；テトラアルキルチウラムジスルフィド、ジアルキルジチオカルバミン酸等のリガンド源；及びシアン化物イオン、亜硫酸イオン等の硫黄引き抜き剤を反応させることによって形成できる。或いは、 $[\text{M}']_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{A}_6]$ （ここで、 M' は対イオンであり、 A はCl、Br、又はI等のハロゲンである）等の3核のモリブデン-硫黄ハロゲン化物塩を、適切な液体／溶媒中でジアルキルジチオカルバミン酸等のリガンド源と反応させ、油溶性の3核のモリブデン化合物を形成してもよ

い。適切な液体／溶媒は、例えば水性のものであっても有機物のものであってもよい。

選択されたりガンドは、上記化合物を潤滑油組成物に溶解させる上で十分な数の炭素原子を有していなければならない。本明細書で使用される「油溶性」なる用語は、必ずしも化合物や添加物が完全に油に溶解することを示すものではない。斯かる用語は、それらが使用時、輸送時、及び保存時に溶解することを意味する。

[0032] 本発明のように、HTHS粘度値が低い潤滑組成物において、二核及び／又は三核の有機モリブデン化合物を、上記した特定の金属系清浄剤（（A1）成分と（A2）成分）と、後述する特定の粘度指数向上剤（（C）成分）とともに使用することにより、高い高温酸化安定性や清浄性を維持しつつも、摩擦特性を改善し低燃費化を実現できる。

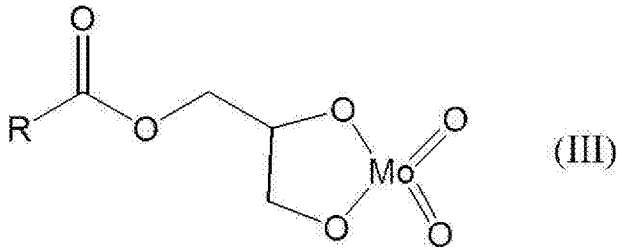
[0033] 本発明では、潤滑油組成物において、上記二核及び三核の有機モリブデン化合物由来のモリブデン含有量合計は、組成物全量基準で0.025質量%以上とされる。0.025質量%未満の場合、エンジン低回転時の駆動トルクが増大し、低燃費化を実現することが難しくなる。また、0.025質量%未満であると、二核及び三核以外、例えば下記の一核の有機モリブデン化合物を含有させて組成物中のモリブデン含有量を高めても、エンジン低回転時の駆動トルクを低下させることができない。

[0034] 潤滑油組成物は、上記した二核及び／又は三核の有機モリブデン化合物に加えて、一核の有機モリブデン化合物を含有するものであってもよい。一核の有機モリブデン化合物は、単独で使用してもエンジン低回転時の駆動トルクを低下させることはできないが、上記した二核及び／又は三核の有機モリブデン化合物と併用すると、エンジン低回転時の駆動トルクが低下して低燃費性が向上し、また、高温酸化安定性も良好にして増粘を防止できる。

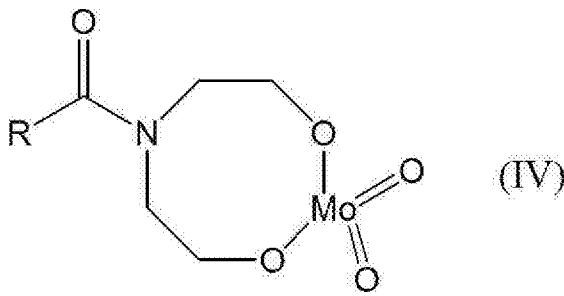
一核の有機モリブデン化合物としては、例えば、下記一般式（III）の化合物及び／又は一般式（IV）の化合物を含む一核の有機モリブデン化合物が例示できる。これら一般式（III）の化合物と一般式（IV）の化合物の混合物は

、例えば特開昭62-108891号公報に記載された縮合方法により脂肪油、ジエタノールアミン及びモリブデン源を逐次反応させることにより得られるものである。

[0035] [化6]



[化7]



[0036] なお、式 (III) (IV) において、Rは、脂肪油残基を表し、脂肪油は、少なくとも12個の炭素原子を含み、22個以上の炭素原子を含んでも良い、高級脂肪酸のグリセロールエステルである。そのようなエステルは一般に植物性及び動物性油として知られている。有用な植物性油脂の例は、ココナッツ、トウモロコシ、綿の実、アマニ油、落花生、大豆、及びひまわりの種から由来する。同様に、獣脂等の動物性油脂を使ってもよい。

モリブデン源は、脂肪油及びジエタノールアミンの中間反応生成物と反応しエステル型モリブデン錯体を形成できる酸素含有モリブデン化合物でよい。モリブデン源は、特にモリブデン酸アンモニウム、酸化モリブデン、及びそれらの混合物を含む。

[0037] 他の一核の有機モリブデン化合物としては、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もできる。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；及びこれらの混合物等が例示できる。

また、一核の有機モリブデン化合物としては、特公平3-22438号公報および特開2004-2866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。

[0038] 本発明の潤滑油組成物は、有機モリブデン化合物を、組成物全量に対して、全モリブデン含有量合計で0.04～0.1質量%含有することが好ましく、0.05～0.09質量%含有することがより好ましい。0.04質量%以上とすることで、摩擦低減特性を改善して、低燃費性を実現することが

できる。また、0.1質量%以下とすることで、含有量に見合った効果を発揮させることができる。

[0039] そのうち、一核の有機モリブデン化合物由来のモリブデン含有量合計は、組成物全量基準で0.075質量%以下が好ましく、より好ましくは0.015～0.07質量%、特に好ましくは0.05～0.07質量%である。一核由来のモリブデン含有量をこの範囲とすると、二核及び／又は三核の有機モリブデン化合物との併用により、潤滑油組成物の摩擦低減特性が十分に高められる。

また、一核の有機モリブデン化合物と、二核及び／又は三核の有機モリブデン化合物とを併用する場合、二核及び三核の有機モリブデン化合物由来のモリブデン含有量は、その配合量を少なくして、例えば、一核の有機モリブデン化合物由来のモリブデン含有量より少なくしても、高温酸化安定性、清浄性及び摩擦低減特性が高められ、低燃費化が実現できる。具体的には、二核及び三核の有機モリブデン化合物由来のモリブデン含有量合計は、一核の有機モリブデン化合物と併用する場合には、0.025～0.05質量%程度であってもよい。

一方で、一核の有機モリブデン化合物を使用しない場合には、二核及び三核の有機モリブデン化合物は、含有量を高めたほうが良く、そのモリブデン含有量合計を0.04質量%以上としたほうがよく、好ましくは0.04～0.1質量%、より好ましくは0.05～0.09質量%である。

[0040] [(C)成分]

潤滑油組成物に含有される(C)成分としては、SSI30以下のポリアルキル(メタ)アクリレートを使用する。ここで、SSIとは、せん断安定性指数(Shear Stability Index)を意味し、ポリマー((C)成分)の分解に抵抗する能力を示す。SSIが大きいほど、ポリマーはせん断に対して不安定で、より分解されやすい。

[0041] [数1]

$$SSI = \frac{Kv_0 - Kv_1}{Kv_0 - Kv_{oil}} \times 100$$

SS Iは、ポリマーに由来するせん断による粘度低下をパーセンテージで示すもので、上記計算式により算出される。式中、 Kv_0 は、基油にポリアルキル（メタ）アクリレートを加えた混合物の100℃動粘度の値である。 Kv_1 は、基油にポリアルキル（メタ）アクリレートを加えた混合物を、ASTM D6278の手順にしたがって、30サイクル高剪断ボッシュ・ディーゼルインジェクターに通過させた後の100℃動粘度の値である。また、 Kv_{oil} は、基油の100℃動粘度の値である。なお、基油としては、100℃動粘度 $5.35\text{ mm}^2/\text{s}$ 、粘度指数105のGroup II基油を使用する。

[0042] 本発明では、粘度指数向上剤として、SS Iが30以下のポリアルキル（メタ）アクリレートを使用することで、潤滑油組成物の摩耗防止性を高めることができる。また、上記した特定の金属系清浄剤及び摩擦調整剤（（A）、（B）成分）と併用することで、潤滑油組成物の高温酸化安定性、清浄性を高めつつ、低燃費性も高めることができる。

（C）成分のSS Iは、好ましくは1～25である。SS Iを25以下とすることで、潤滑油組成物の摩耗防止性をより高めることができる。

[0043] （C）成分のポリアルキル（メタ）アクリレートを構成するモノマーはアルキル（メタ）アクリレートであり、好ましくは炭素数1～18の直鎖アルキル基または炭素数3～34の分岐アルキル基のアルキル（メタ）アクリレートである。

アルキル（メタ）アクリレートを構成する好ましいモノマーとして、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレートなどが挙げられ、これらモノマーを2種類以上使用してコポリマーとしてもよい。これらモノマーのアルキル基は直鎖状でもよいし、分岐鎖状のものでもよい。

[0044] また、ポリアルキル（メタ）アクリレートは、（a）重量平均分子量1万

～100万であることが好ましく、3万～50万であることがより好ましい。ポリアルキル（メタ）アクリレートは、この分子量の範囲となることで、SSIを30以下としやすくなる。

なお、重量平均分子量は、GPCによって測定され、ポリスチレンを検量線として得られる値であり、詳細には以下の条件で測定されるものである。

カラム : TSK gel GMH6 2本 測定温度 : 40℃
試料溶液 : 0.5質量%のTHF溶液 検出装置 : 屈折率検出器

標準 : ポリスチレン

[0045] 潤滑油組成物は、SSI30以下のポリアルキル（メタ）アクリレートを、組成物全量基準で、2～20質量%含有することが好ましく、5～15質量%含有することがより好ましい。（C）成分の含有量をこれら範囲とすることで、潤滑油組成物の粘度を所望の値にしやすくなる。

[0046] [その他成分]

潤滑油組成物は、上記（A）～（C）成分以外のその他成分をさらに含有するものであってもよい。その他成分としては、ジアルキルジチオリン酸亜鉛等の酸化防止剤としての機能も兼ね備える摩擦調整剤、各種酸化防止剤、無灰系分散剤、無灰系摩擦調整剤、金属不活性化剤、流動点降下剤、消泡剤等が挙げられる。

[0047] 上記ジアルキルジチオリン酸亜鉛としては、炭素数3～22の第1級又は第2級のアルキル基、炭素数3～18のアルキル基で置換されたアルキルアリール基を有するジアルキルジチオリン酸亜鉛を使用する。これらは、単独で用いてもよいが、2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0048] 潤滑油組成物に含有される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、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤等が挙げられる。これらは、従来潤滑油の酸化防止剤として使用されている公知の酸化防止剤の中から、任意のものを適宜選択して用いることができる。

アミン系酸化防止剤としては、例えばジフェニルアミン、炭素数3～20

のアルキル基を有するアルキル化ジフェニルアミン等のジフェニルアミン系のもの； α -ナフチルアミン、炭素数3～20のアルキル置換フェニル- α -ナフチルアミンなどのナフチルアミン系のものが挙げられる。

また、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、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートなどのモノフェノール系のもの；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のもの等を挙げられる。

また硫黄系酸化防止剤としてジラウリル-3,3'-チオジプロピオネイト等、リン系酸化防止剤としてはホスファイト等が挙げられる。

これらの酸化防止剤は単独で又は複数種を任意に組合せて含有させることができるが、通常2種以上を組み合わせ使用するのが好ましい。

[0049] 無灰分散剤としては、数平均分子量が900～3,500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、ポリブテニルベンジルアミン、ポリブテニルアミン、及びこれらのホウ酸変性物等の誘導体等が挙げられる。これらの無灰分散剤は、単独で又は複数種を任意に組合せて含有させることができる。

無灰系摩擦調整剤としては、例えば脂肪酸と脂肪族多価アルコールとの反応により得られる部分エステル化合物等のエステル系摩擦調整剤を使用する。上記脂肪酸は好ましくは炭素数6～30の直鎖状又は分岐状炭化水素基を有する脂肪酸であり、該炭化水素基の炭素数はより好ましくは8～24、特に好ましくは10～20である。また、上記脂肪族多価アルコールは2～6価のアルコールであり、エチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等が挙げられる。

金属不活性化剤としては、ベンゾトリアゾール、トリアゾール誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体等が挙げられる。

流動点降下剤としては、例えばエチレン-酢酸ビニル共重合体、塩素化パラフィンとナフタレンとの縮合物、塩素化パラフィンとフェノールとの縮合物、ポリメタクリレート、ポリアルキルスチレン等が挙げられ、特に、ポリメタクリレートが好ましく用いられる。

消泡剤としては、例えば、ジメチルポリシロキサン、ポリアクリレート等が挙げられる。

[0050] [潤滑油組成物の製造方法]

本発明の潤滑油組成物の製造方法は、潤滑油基油に上記（A）～（C）成分を配合して潤滑油組成物を製造するものである。また、本発明の潤滑油組成物の製造方法では、（A）～（C）成分以外のその他成分を潤滑油基油に配合してもよい。

潤滑油基油、上記（A）～（C）成分、及びその他成分のそれぞれは、上記と同様であるとともに、本発明の製造方法で得られる潤滑油組成物は上記で述べた通りであり、それらの記載は省略する。

本製造方法においては、上記（A）～（C）成分及びその他成分は、いかなる方法で潤滑油基油に配合されてもよく、その手法は限定されない。

実施例

[0051] 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。

[0052] 本明細書において潤滑油組成物、及び基油の諸特性は、以下に示す要領に従って求めたものである。

（1）動粘度

J I S K 2 2 8 3 - 1 9 8 3 に準じ、ガラス製毛管式粘度計を用いて測定した値である。

（2）粘度指数

J I S K 2 2 8 3 に準拠して測定した値である。

（3）NOACK蒸発量

A S T M D 5 8 0 0 に規定の方法に従って測定した値である。

(4) 高温高せん断粘度 (HTHS粘度)

ASTM D4683及びASTMD6616の方法により、TBS粘度計 (Tapered Bearing Simulator Viscometer) を用いて測定した。試験条件を以下に示す。

- ・せん断速度 : 10^6 sec^{-1}
- ・回転数 (モーター) : 3000 rpm
- ・間隔 (ローター/ステーター) : $3 \mu\text{m}$
- ・油温 : 100°C 及び 150°C

[0053] 各実施例、比較例の潤滑油組成物の評価方法は、以下の通りである。

(1) モータリング駆動トルク

各実施例、比較例の潤滑油組成物を用いて、排気量2LのSOHCエンジンのカムシャフトをモータで駆動し、その際にカムシャフトにかかるトルクを測定し、その値をモータリング駆動トルクで評価した。このとき、カムシャフトの回転数は、550 rpm、エンジン油温は 100°C とした。

(2) 摩耗防止性試験

潤滑油組成物について、ASTM D6287-07に従って、ディーゼルインジェクタで30回せん断した後の 100°C 動粘度を測定することにより確認した。 100°C 動粘度が低いほど摩耗防止性が低くなる。

(3) 高温酸化安定性試験

潤滑油組成物について、NOACK (250°C 、4時間)の方法に従い高温酸化させ、高温酸化前と高温酸化後の動粘度 (40°C) を測定して、動粘度 (40°C) 増加率を測定した。

(4) ホットチューブ試験

試験温度は 300°C に設定し、その他の条件については、JPI-5S-55-99に準拠して測定した。JPI-5S-55-99に準拠して、試験後のガラス管を0点 (黒色) ~10点 (無色) において0.5刻みで評価を行い、21段階にて評価した。数字が高い程、清浄性が良好であることを示す。

[0054] [実施例1～5、比較例1]

表1に示すように、潤滑油基油に、(A)～(C)成分、及びその他成分を配合して、潤滑油基油及びこれら各成分を含有する各実施例、比較例の潤滑油組成物を作製し、その潤滑油組成物の性状を測定した。また、上記評価方法に従って、各実施例、比較例の潤滑油組成物を評価した。

[0055] [表1]

表1

		実施例					比較例 1	
		1	2	3	4	5		
配合組成 (質量%)	潤滑油基油	残部	残部	残部	残部	残部	残部	
	(A)	金属系清浄剤1	1.90	2.10	2.40	1.90	1.90	2.60
		金属系清浄剤2	0.26	0.26	-	0.26	0.26	-
		金属系清浄剤3	0.70	-	0.70	0.70	0.70	-
	(B)	二核モリブデン化合物	0.70	0.70	0.70	-	0.25	0.70
		三核モリブデン化合物	-	-	-	1.33	-	-
		一核モリブデン化合物	-	-	-	-	0.75	-
	(C)	粘度指数向上剤	7.15	7.15	7.15	7.15	7.15	7.15
	その他成分	ZnDTP	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
		アミン系酸化防止剤	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
		フェノール系酸化防止剤	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
		ポリブテニルコハク酸ビスイミド	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50
エステル系摩擦調整剤		0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	
その他の添加剤		1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	
Ca量(質量ppm)		1,650	1,640	2,040	1,650	1,650	2,030	
Na量(質量ppm)		510	510	0	510	510	0	
Ca/Na比		3.2	3.2	-	3.2	3.2	-	
組成物の性状	動粘度(40°C) (mm ² /s)	30.66	30.25	30.74	31.36	32.13	30.33	
	動粘度(100°C) (mm ² /s)	6.878	6.855	6.854	6.973	7.061	6.830	
	粘度指数	195	197	193	193	191	195	
	HTHS粘度(100°C) (mPa·s)	4.57	4.51	4.55	4.59	4.59	4.53	
	HTHS粘度(150°C) (mPa·s)	2.32	2.29	2.31	2.33	2.30	2.30	
	NOACK(250°C, 1Hr) (質量%)	14.4	14.2	14.2	14.1	14.1	14.2	
	二核及び三核Mo由来のMo量 (質量%)	0.070	0.070	0.070	0.070	0.025	0.070	
	一核Mo由来のMo量 (質量%)	-	-	-	-	0.059	-	
Mo総量 (質量%)	0.070	0.070	0.070	0.070	0.084	0.070		
モータリング駆動トルク(N·m)		8.75	8.73	8.79	8.84	8.93	8.77	
摩擦防止性試験: 100°C動粘度 (mm ² /s)		6.27	6.24	6.25	6.36	6.44	6.23	
高温酸化安定性試験: 動粘度増加率(%)		42	47	53	45	41	85	
ホットチューブ試験(300°C): 評点		9.5	9.0	8.5	9.5	9.5	6.5	

[0056] ※表1における各成分は、以下を表す。

(1) 潤滑油基油

基油: Group III 100N水素化精製基油、100°C動粘度 4.2mm²/s、粘度指数132、NOACK蒸発量(250°C、1時間) 13.5質量%、n-d-M環分析 %Cp.85.5

%

(2) 金属系清浄剤 ((A) 成分)

金属系清浄剤1 : 塩基性カルシウムサリシレート、TBN (過塩素酸法) 225 mgKOH/g、カルシウム含有量7.8質量%、硫黄含有量0.2質量%

金属系清浄剤2 : 塩基性ナトリウムスルホネート、TBN (過塩素酸法) 450 mgKOH/g、ナトリウム含有量19.5質量%、硫黄含有量0.3質量%

金属系清浄剤3 : 塩基性カルシウムスルホネート、TBN (過塩素酸法) 17mgKOH/g、カルシウム含有量2.4質量%、硫黄含有量3.2質量%

(3) 有機モリブデン化合物 ((B) 成分)

二核モリブデン化合物 : 商品名、SAKURA-LUBE 515 (株式会社ADEKA製)、 $R^1 \sim R^4$ それぞれの炭素数が8又は13であり、 $X^1 \sim X^4$ が酸素原子である一般式 (I) で示される二核モリブデンジチオカルバメート、モリブデン含有量10.0質量%、硫黄含有量11.5質量%

三核モリブデン化合物 : 商品名、Infineum C9455B (INFINEUM社製)、一般式 (II) で示される三核モリブデンジチオカルバメート、モリブデン含有量5.27質量%、硫黄含有量9.04質量%

一核モリブデン化合物 : 商品名、MOLYVAN 855 (R. T. Vanderbilt Company Inc. 製)、[2, 2'- (ドデカノイルイミノ) ジエタノラト] ジオキソモリブデン (VI) と [3- (ドデカノイルオキシ) -1, 2-プロパンジオラト] ジオキソモリブデン (VI) の混合物、モリブデン含有量7.9質量%、窒素含有量2.8質量%

(4) 粘度指数向上剤 ((C) 成分)

粘度指数向上剤 : ポリアルキル (メタ) アクリレート、質量平均分子量38万、SSI=20

(5) その他

ジアルキルジチオリン酸亜鉛 (ZnDTP) : 亜鉛含有量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

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%

フェノール系酸化防止剤：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

ポリブテニルコハク酸ビスイミド：ポリブテニル基の数平均分子量2300、窒素含有量1.0質量%、塩素含有量0.01質量%以下

エステル系摩擦調整剤：グリセリンモノオレート

表1中のその他の添加剤としては、金属不活性化剤、流動点降下剤及び消泡剤を配合した。

[0057] 表1の結果から明らかなように、各実施例の潤滑油組成物は、低粘度化されモータリング駆動トルクが低くなるとともに、摩耗防止性試験の結果から明らかなようにせん断による摩耗を防止でき、低燃費化及び高い摩耗防止性を実現することができた。また、高温安定性試験やホットチューブ試験の結果から明らかなように、高温酸化安定性及び洗浄性の両方を良好にすることができた。それに対して、本発明の(A2)成分が配合されない比較例1では、高温酸化安定性及び洗浄性を良好にすることができなかった。

産業上の利用可能性

[0058] 本発明の内燃機関用潤滑油組成物は、低燃費性及び高い摩耗防止性を実現しつつ、高温酸化安定及び洗浄性が向上し、内燃機関、特に、燃費効率の高い内燃機関に好適に使用できる。

請求の範囲

[請求項1]

潤滑油基油と、

(A1) 過塩素酸法による全塩基価が200mg KOH/g以上の塩基性カルシウムサリシレートと、

(A2) 過塩素酸法による全塩基価が200mg KOH/g以上の塩基性ナトリウムスルホネート及び/又は過塩素酸法による全塩基価が50mg KOH/g以下の塩基性カルシウムスルホネートと、

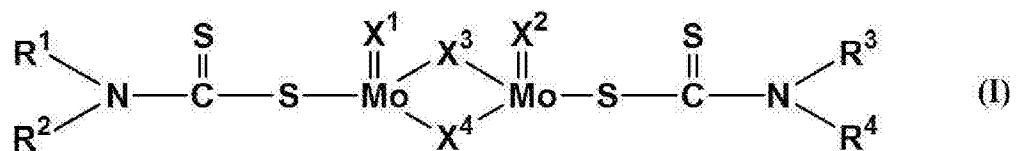
(B) 下記的一般式 (I) で示される二核の有機モリブデン化合物、及び/又は下記一般式 (II) で示される三核の有機モリブデン化合物と、

(C) SSI30以下のポリアルキル(メタ)アクリレートとを含有し、

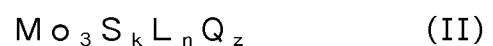
前記二核及び三核の有機モリブデン化合物由来のモリブデン含有量合計が、組成物全量に対して0.025質量%以上であり、

100℃における高温高せん断粘度が4.0~5.0mPa・s、150℃における高温高せん断粘度が2.5mPa・s以下であり、かつNOACK蒸発量(250℃、1時間)が15質量%以下である内燃機関用潤滑油組成物。

[化1]



(式 (I) 中、R¹~R⁴は炭素数4~22の炭化水素基を表し、R¹~R⁴は、同一であってもよいし、異なってもよい。X¹~X⁴は、各々硫黄原子又は酸素原子を表す。)



(式 (II) において、Lはそれぞれ独立に、炭素原子を含有する有機基を有する、リガンドであり、リガンドの有機基全ての中には少なく

とも合計 21 個の炭素原子が存在し；n は 1 から 4 であり；k は 4 から 7 であり；Q は、中性電子を供与する化合物であり；z は 0 から 5 であり、且つ非化学量論の値を含む)

[請求項2] 有機モリブデン化合物を組成物全量に対してモリブデン含有量が 0.04～0.1 質量%含有する請求項 1 に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

[請求項3] 前記ポリアルキル（メタ）アクリレート組成物全量に対して 2～20 質量%含有する請求項 1 又は 2 に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

[請求項4] (A2) 成分として、過塩素酸法による全塩基価が 200 mg KOH/g 以上の塩基性ナトリウムスルホネートを少なくとも含有する請求項 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] (A2) 成分として、過塩素酸法による全塩基価が 50 mg KOH/g 以下の塩基性カルシウムスルホネートをさらに含有する請求項 4 に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

[請求項6] さらに一核の有機モリブデン化合物を含有する請求項 1～5 のいずれかに記載の内燃機関用潤滑油組成物。

[請求項7] 潤滑油基油に、

(A1) 過塩素酸法による全塩基価が 200 mg KOH/g 以上の塩基性カルシウムサリシレート、

(A2) 過塩素酸法による全塩基価が 200 mg KOH/g 以上の塩基性ナトリウムスルホネート及び／又は過塩素酸法による全塩基価が 50 mg KOH/g 以下の塩基性カルシウムスルホネート、

(B) 下記の一般式 (I) で示される二核の有機モリブデン化合物、及び／又は下記一般式 (II) で示される三核の有機モリブデン化合物、及び

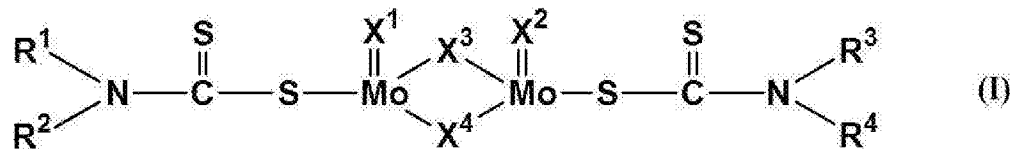
(C) SSI30 以下のポリアルキル（メタ）アクリレートを配合し、内燃機関用潤滑油組成物を製造する内燃機関用潤滑油組成物の製

造方法であって、

内燃機関用潤滑油組成物において、前記二核及び三核の有機モリブデン化合物由来のモリブデン含有量合計が、組成物全量に対して0.025質量%以上であり、

内燃機関用潤滑油組成物の100℃における高温高せん断粘度が4.0~5.0 mPa・s、150℃における高温高せん断粘度が2.5 mPa・s以下であり、かつNOACK蒸発量(250℃、1時間)が15質量%以下である内燃機関用潤滑油組成物の製造方法。

[化2]



(式(1)中、R¹~R⁴は炭素数4~22の炭化水素基を表し、R¹~R⁴は、同一であってもよいし、異なってもよい。X¹~X⁴は、各々硫黄原子又は酸素原子を表す。)



(式(II)において、Lはそれぞれ独立に、炭素原子を含有する有機基を有する、リガンドであり、リガンドの有機基全ての中には少なくとも合計21個の炭素原子が存在し；nは1から4であり；kは4から7であり；Qは、中性電子を供与する化合物であり；zは0から5であり、且つ非化学量論の値を含む)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/052084

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
See extra sheet.

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)
C10M169/04, C10M101/02, C10M135/18, C10M145/14, C10M159/22, C10M159/24,
C10N10/02, C10N10/04, C10N10/12, C10N20/00, C10N20/02, C10N30/00,
C10N30/04, C10N30/06, C10N30/08, C10N30/10, 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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
Y A	JP 2013-199594 A (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 03 October 2013 (03.10.2013), claims 1 to 5; paragraphs [0045], [0049], [0056], [0081], [0082]; examples 1 to 3 & WO 2013/145037 A	1-3, 5-7 4
Y A	JP 2008-24845 A (Cosmo Oil Lubricants Co., Ltd.), 07 February 2008 (07.02.2008), paragraphs [0010], [0024] (Family: none)	1-3, 5-7 4
Y A	JP 2003-193086 A (Infinum International Ltd.), 09 July 2003 (09.07.2003), paragraph [0008] & US 6500786 B1 & EP 1321506 A2	1-3, 5-7 4

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 April 2015 (07.04.15)	Date of mailing of the international search report 21 April 2015 (21.04.15)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/052084

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2010-37421 A (Nippon Oil Corp.), 18 February 2010 (18.02.2010), paragraph [0124] (Family: none)	1-3, 5-7 4
Y A	JP 2008-184569 A (Nippon Oil Corp.), 14 August 2008 (14.08.2008), paragraph [0036] & US 2010/0093578 A1 & WO 2008/093446 A1 & EP 2112217 A1	1-3, 5-7 4
Y A	JP 2013-203913 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 07 October 2013 (07.10.2013), paragraph [0011] (Family: none)	1-3, 5-7 4
A	JP 2007-217494 A (Nippon Oil Corp.), 30 August 2007 (30.08.2007), claims 1 to 3; examples 1 to 9 (Family: none)	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/052084

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

*C10M169/04(2006.01)i, C10M101/02(2006.01)n, C10M135/18(2006.01)n,
C10M145/14(2006.01)n, C10M159/22(2006.01)n, C10M159/24(2006.01)n,
C10N10/02(2006.01)n, C10N10/04(2006.01)n, C10N10/12(2006.01)n,
C10N20/00(2006.01)n, C10N20/02(2006.01)n, C10N30/00(2006.01)n,
C10N30/04(2006.01)n, C10N30/06(2006.01)n, C10N30/08(2006.01)n,
C10N30/10(2006.01)n, 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. 特別ページ参照

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. C10M169/04, C10M101/02, C10M135/18, C10M145/14, C10M159/22, C10M159/24, C10N10/02, C10N10/04, C10N10/12, C10N20/00, C10N20/02, C10N30/00, C10N30/04, C10N30/06, C10N30/08, C10N30/10, 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	1971-2015年
日本国実用新案登録公報	1996-2015年
日本国登録実用新案公報	1994-2015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
Y A	JP 2013-199594 A（J X 日鉱日石エネルギー株式会社）2013. 10. 03, 請求項1-5、段落【0045】、【0049】、【0056】、【0081】、【0082】、実施例1-3 & WO 2013/145037 A	1-3, 5-7 4
Y A	JP 2008-24845 A（コスモ石油ルブリカンツ株式会社）2008. 02. 07, 段落【0010】、【0024】（ファミリーなし）	1-3, 5-7 4

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

07. 04. 2015

国際調査報告の発送日

21. 04. 2015

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）

増永 淳司

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4V

4511

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
Y A	JP 2003-193086 A (インフィニウム インターナショナル リミ テッド) 2003.07.09, 段落【0008】 & US 6500786 B1 & EP 1321506 A2	1-3, 5-7 4
Y A	JP 2010-37421 A (新日本石油株式会社) 2010.02.18, 段落【012 4】 (ファミリーなし)	1-3, 5-7 4
Y A	JP 2008-184569 A (新日本石油株式会社) 2008.08.14, 段落【00 36】 & US 2010/0093578 A1 & WO 2008/093446 A1 & EP 2112217 A1	1-3, 5-7 4
Y A	JP 2013-203913 A (三洋化成工業株式会社) 2013.10.07, 段落【0 011】 (ファミリーなし)	1-3, 5-7 4
A	JP 2007-217494 A (新日本石油株式会社) 2007.08.30, 請求項1- 3、実施例1-9 (ファミリーなし)	1-7

発明の属する分野の分類

C10M169/04(2006.01)i, C10M101/02(2006.01)n, C10M135/18(2006.01)n,
C10M145/14(2006.01)n, C10M159/22(2006.01)n, C10M159/24(2006.01)n,
C10N10/02(2006.01)n, C10N10/04(2006.01)n, C10N10/12(2006.01)n, C10N20/00(2006.01)n,
C10N20/02(2006.01)n, C10N30/00(2006.01)n, C10N30/04(2006.01)n, C10N30/06(2006.01)n,
C10N30/08(2006.01)n, C10N30/10(2006.01)n, C10N40/25(2006.01)n