

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6325894号
(P6325894)

(45) 発行日 平成30年5月16日(2018.5.16)

(24) 登録日 平成30年4月20日(2018.4.20)

(51) Int.Cl.		F I	
C 1 O M 169/04	(2006.01)	C 1 O M 169/04	
C 1 O M 101/02	(2006.01)	C 1 O M 101/02	
C 1 O M 137/10	(2006.01)	C 1 O M 137/10	A
C 1 O M 135/18	(2006.01)	C 1 O M 135/18	
C 1 O M 139/00	(2006.01)	C 1 O M 139/00	A

請求項の数 5 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-105529 (P2014-105529)	(73) 特許権者	517436615 シェルブルリカンツジャパン株式会社 東京都港区台場二丁目3番2号
(22) 出願日	平成26年5月21日(2014.5.21)	(74) 代理人	100081547 弁理士 亀川 義示
(65) 公開番号	特開2015-218331 (P2015-218331A)	(72) 発明者	村上 洸史 東京都港区台場二丁目3番2号 昭和シェル石油株式会社内
(43) 公開日	平成27年12月7日(2015.12.7)	(72) 発明者	大原 健司 東京都港区台場二丁目3番2号 昭和シェル石油株式会社内
審査請求日	平成29年1月13日(2017.1.13)	(72) 発明者	羽生田 清志 東京都港区台場二丁目3番2号 昭和シェル石油株式会社内
前置審査			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 内燃機関用潤滑油組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

100 の動粘度が $5.6 \sim 9.2 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 、40 の動粘度が $25.4 \sim 27.0 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 、粘度指数が 201 ~ 251 であり、 150 、 10^6 s^{-1} における高温高せん断粘度 (ASTM D4683 又は ASTM D5481) が $2.3 \sim 2.8 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の内燃機関用潤滑油組成物であって、

API (米国石油協会) の基油分類でグループ3基油、またはグループ2基油とグループ3基油の混合油である鉱油を基油とし、該基油の100 の動粘度が $2 \sim 5 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 、粘度指数が90以上、硫黄分が0.01質量%以下、ASTM D3238による%CAが0、%CPが80以上のものを単独若しくは複数混合して使用し、かつ基油全体のASTM D2887によるガスクロマト蒸留における380以下の留分が10質量%以下のものであり、

ジアルキルジチオリン酸亜鉛をリン含有量として全量基準で0.05 ~ 0.07質量%含有し、そのアルキル基は炭素数が3 ~ 8の1級アルキル基と2級アルキル基で、1級アルキル基のジアルキルジチオリン酸亜鉛由来のリン含有量 2級アルキル基のジアルキルジチオリン酸亜鉛由来のリン含有量とする混合物であり、

硫化モリブデンジアルキルジチオカーバメイトをMo含有量として全量基準で0.09質量%以上0.15質量%以下含有し、かつジアルキルジチオカルバミン酸金属塩 (Mo塩を除く)、及び有機ジサルファイド系硫黄化合物、チアジアゾール化合物、硫化オレフィン、硫化魚油及び硫化鯨油よりなる硫黄化合物を含まない内燃機関用潤滑油組成物。

【請求項 2】

上記ジアルキルジチオリン酸亜鉛の1級アルキル基が2-エチルヘキシル基である請求項1に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

【請求項 3】

更に過塩基性アルカリ土類金属塩清浄剤をアルカリ土類金属の濃度として0.1～0.3質量%含有する請求項1または2に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

【請求項 4】

更に無灰系のホウ酸変性コハク酸イミドとホウ酸を含まないコハク酸イミドを窒素含有量として0.01～0.3質量%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。

10

【請求項 5】

更にアミン系酸化防止剤を窒素含有量として0.05～1.0質量%含む請求項1～4のいずれかに記載の内燃機関用潤滑油組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、潤滑油組成物に関し、特に低摩擦性に優れ、ガソリンエンジンやディーゼルエンジンなどの内燃機関用の潤滑油組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、摺動部位を有する自動変速機、緩衝器、パワーステアリング、内燃機関などの原動機などにはその作動を円滑にするために潤滑油が必要である。特に内燃機関用潤滑油は、主としてピストンリングとシリンダーライナ、クランクシャフト、コネクティングロッドの軸受、動弁機構など、各部の潤滑のほか、エンジン内の冷却や燃焼生成物の清浄分散、更には錆や腐食を防止するなど多くの機能を果たしている。

20

【0003】

また、環境保全に対する規制の強化は、現在、地球規模で行われている。特に自動車に関連しては、燃費規制、排出ガス規制等が益々厳しくなっているが、これは地球温暖化等の環境問題と、石油資源枯渇の懸念、資源保護対策に基づいている。

自動車の省燃費化に関する要求に対しては、自動車の軽量化、エネルギー効率を向上させるエンジンの改良、駆動力の伝達効率の向上等、自動車の各種構成要素の改良と共に、エンジンでの摩擦ロスを防ぐためのエンジン油の改善も重要となっている。

30

【0004】

内燃機関における摩擦損失は、使用する潤滑油による流体潤滑条件下での粘性抵抗と、混合潤滑あるいは境界潤滑条件下での摺動部における金属間摩擦が主なものであり、より高度な省エネルギーを得るためには、従来より潤滑油の粘度を下げ低粘度化し、粘性抵抗を下げなければならない。

潤滑油の粘度を下げるには、より低粘度の基油を使用しなければならないが、低粘度の基油を使用すると、基油中の低分子成分の割合が増大して、高温における蒸発特性が大きくなり、長期使用における低分子成分の蒸発による粘度の増加や、高速運転や高負荷運転時における潤滑油消費の増加を引き起こす。また排出ガス中の炭化水素の量を増加させ、排ガス触媒や後処理装置等へ負担を与えるため、余り好ましくない。

40

また基油の低粘度化によって、高温時における油膜の破断による摩擦や、金属間の摩擦の増大を生じることになる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開昭59-122597号公報

【特許文献2】特開平9-104888号公報

【非特許文献】

50

【 0 0 0 6 】

【非特許文献 1】トライボロジスト 第 4 1 巻 第 3 号 (1 9 9 6 年) P 2 1 5 - 2 1 8

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

本発明は、潤滑油組成物の低粘度化を図ると共に、低粘度の潤滑油組成物であっても、高温における蒸発性及びオイルの消費が低く、かつ金属間の摩擦が低減されて、排出ガス触媒や後処理装置に対しても負荷が少なく、長期間にわたって安定的に使用が可能な内燃機関用の潤滑油組成物を得ようとするものである。

【課題を解決するための手段】

10

【 0 0 0 8 】

本発明は、100 の動粘度が $5.6 \sim 9.2 \text{ mm}^2 / \text{s}$ で、150 , 10^6 s^{-1} ににおける高温高せん断粘度 (A S T M D 4 6 8 3 又は A S T M D 5 4 8 1) が $2.3 \sim 2.8 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の内燃機関用潤滑油組成物とする。

この内燃機関用潤滑油組成物は、鉱油及び / または炭化水素系合成油を基油とし、この基油は100 の動粘度が $2 \sim 5 \text{ mm}^2 / \text{s}$, 粘度指数が90以上, 硫黄分が0.01質量%以下, A S T M D 3 2 3 8 による % C_A が5以下, % C_P が80以上のものを単独若しくは複数混合して使用し、かつ基油全体の A S T M D 2 8 8 7 によるガスクロマト蒸留における380 以下の留分が10質量%以下のものとする。

【 0 0 0 9 】

20

上記基油には、ジアルキルジチオリン酸亜鉛をリン含有量として全量基準で0.05 ~ 0.09質量%含有させ、このジアルキルジチオリン酸亜鉛のアルキル基は、炭素数が3 ~ 8の1級アルキル基と2級アルキル基であって、1級アルキル基のジアルキルジチオリン酸亜鉛由来のリン含有量を2級アルキル基のジアルキルジチオリン酸亜鉛由来のリン含有量よりも多い割合に、または2級アルキル基のジアルキルジチオリン酸亜鉛由来のリン含有量と同じ割合とする混合物とする。

更に、硫化モリブデンジアルキルジチオカーバメイトをMo含有量で全量基準として0.02 ~ 0.15質量%含有させるが、ジアルキルジチオカルバミン酸金属塩や有機ジサルファイド系硫黄化合物、チアジアゾール化合物、硫化オレフィン、硫化魚油及び硫化鯨油よりなる硫黄化合物を含まないものとする。

30

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本発明によれば、低粘度かつ低摩擦性能に優れた省エネルギー性が高い潤滑油組成物であり、また、低粘度でありながら、エンジンの燃焼による高温に十分耐え得る低蒸発特性を持ち熱酸化安定性が良く、かつオイル消費が少なく、排出ガス触媒や後処理装置への負担が少ない内燃機関用潤滑油組成物を得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 1 】

本発明の潤滑油組成物に用いられる基油には、原油を常圧蒸留して得られる常圧残渣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、水素異性化、溶剤脱ろう、接触脱ろう、水素化精製等の処理を1つ以上行って精製したものがあ

40

る。また、溶剤脱ろう工程で得られたスラックワックス、当該スラックワックスを更に脱油・精製したノルマルパラフィンを主成分とするワックス等のワックス含有成分を水素化分解または水素化異性化する手法で製造されるワックス分解 / 異性化油、フィッシュアトトップシュワックス等の合成ワックスを水素化分解または水素化異性化する手法で製造される合成ワックス分解 / 異性化基油、炭化水素系合成油等がある。

【 0 0 1 2 】

使用する基油の動粘度は、100 で $2 \sim 5 \text{ mm}^2 / \text{s}$ がよく、好ましくは $2.5 \sim 5 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 、さらに好ましくは $2.5 \sim 4.5 \text{ mm}^2 / \text{s}$ にするとよい。

50

会) グループ2の基油を好適に用いることができ、これの全硫黄分は300ppm(0.03質量%)未満であり、100ppm(0.01質量%)未満であることが好ましく、10ppm(0.001質量%)未満であることが更に好ましい。また、芳香族分(%C_A)が5%以下であり、粘度指数が90以上で120未満であることが好ましい。

【0013】

グループ3の基油としては、例えば、原油を減圧蒸留して得られる潤滑油留分に対して、高度水素化精製手段を適用することにより得られたパラフィン系鉱油、天然ガスの液体燃料化技術であるフィッシャートロプッシュ法により合成されたGTL(ガストゥリキッド)ワックス、又は、更に脱ろうプロセスを経由して生成されるワックスが、溶剤脱ろう後に更にイソパラフィンに変換して脱ろうするプロセスであるイソデワックス(ISO DE WAX)プロセスにより精製された基油、モービルワックス(WAX)異性化プロセスにより精製された基油、等を挙げることができる。グループ3の基油の全硫黄分は、100ppm(0.01質量%)未満であり、10ppm(0.001質量%)未満であることが好ましい。粘度指数は120以上であり、120~150であることが好ましい。

10

【0014】

合成油としては、具体的にはポリブデンまたはその水素化物、1-オクテンオリゴマー、1-デセンオリゴマー、1-ドデセンオリゴマー等の炭素数6~18、好ましくは炭素数8~12のアルファオレフィンオリゴマー等のポリ- -オレフィン、またはその水素化物、エチレンとオレフィンとのコオリゴマー等が使用できる。

またアルキルナフタレン、アルキルベンゼン等の芳香族炭化水素系合成油も使用することは可能であるが、一般的に粘度指数が低く、アニリン点も下げるため、全量基準で10質量%以下の使用が好ましい。同様に脂肪酸エステル系合成基油も使用することは可能であるが、有機モリブデン化合物の摩擦低減効果を阻害する可能性があるため、全量基準で5質量%未満の使用が好ましい。

20

【0015】

また、ポリアルファオレフィン、複数種のアルファオレフィン(モノマー)の重合物を混合した混合物であってもよい。また、アルファオレフィンオリゴマーは、各種アルファオレフィン(モノマー)のオリゴマーであり、水素化されたアルファオレフィン(モノマー)のオリゴマーも含まれる。

このアルファオレフィン(モノマー)としては、特に限定されないが、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、炭素数5以上のアルファオレフィンなどが挙げられる。

30

【0016】

上記した基油は単独あるいは組み合わせて使用するが、こうした基油は100の動粘度が2~5mm²/sであり、粘度指数が90以上であって、硫黄分が0.01質量%以下であり、ASTM D3238による環分析値の%C_Aが5以下、%C_Pが80以上のものとする。

また、同時にASTM D2887によるガスクロマト蒸留における380以下の留分が10質量%以下のものとし、好ましくは8質量%以下、更に好ましくは6質量%以下のものとする。

これはエンジンが高速、高負荷で稼働すると、シリンダー壁やピストンアンダークラウンへエンジン油が噴きつけられ、潤滑、冷却する際に、壁面の温度が300、もしくはそれ以上まで温度が上昇するため、低温の基油成分が多いと蒸発し、高負荷運転におけるオイル消費が多くなってしまうためである。

40

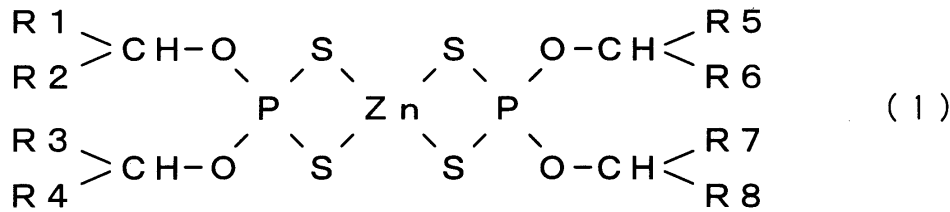
【0017】

上記組成物のジアルキルジチオリン酸亜鉛(ZnDTP)は、下記一般式1に記載するように、炭素数3~8から選ばれる1級アルキル基を有するZnDTPと、炭素数3~8から選ばれる2級アルキル基を有するZnDTPとの混合物であり、リン含有量基準で1級アルキル基ZnDTP、2級アルキル基ZnDTPとしている。すなわち、1級アルキル-ZnDTP由来のリン量が、全リン含有量に占める割合が50%以上、好ましくは60%以上、より好ましくは70%以上、更に好ましくは75%以上である。

50

【0018】

【化1】



10

【0019】

上記式1中、R1からR8は同一でも、異なってもよく、1級アルキル基ZnDTPでは、R1、R3、R5、R7が水素原子(H)であり、R2、R4、R6、R8は炭素数が2~7の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基である。2級アルキル基ZnDTPでは、R1~R8の炭素数が1~7までで、R1とR2、R3とR4、R5とR6、R7とR8の各炭素数の合計が2~7までの直鎖状若しくは分岐状のアルキル基である。

1級アルキル基としては、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基としたものが、有効に使用することができる。

【0020】

20

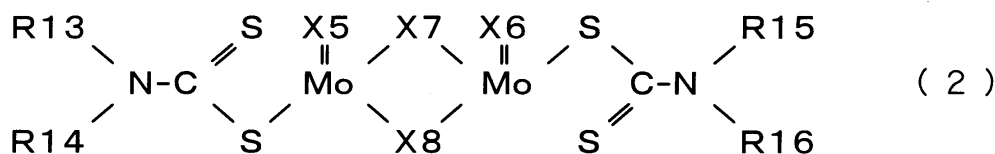
上記1級アルキル基ZnDTPと2級アルキル基ZnDTPの混合物からなるZnDTPは、リン含有量を全量基準として0.05~0.09質量%含有され、好ましくは0.05~0.08質量%、更に好ましくは0.05~0.07質量%である。また1級アルキル基ZnDTPと2級アルキル基ZnDTPの混合割合は、1級アルキル基ZnDTPのリン含有量 2級アルキル基ZnDTPのリン含有量が好ましい。

【0021】

上記硫化モリブデンジアルキルジチオカーバメート(MoDTC)は、下記の一般式2で表すものである。

【化2】

30



【0022】

上記式2中、R13、R14、R15、R16はそれぞれ同一でも異なってもよく、炭素数2~24、好ましくは炭素数3~18、より好ましくは炭素数4~13のアルキル基を示し、X5、X6、X7、X8はそれぞれ個別に、硫黄原子もしくは酸素原子を示す。

40

【0023】

こうしたMoDTCとして好ましいものは、例えば、硫化モリブデンジエチルカーバメート、硫化モリブデンジプロピルカーバメート、硫化モリブデンジブチルカーバメート、硫化モリブデンジペンチルカーバメート、硫化モリブデンジヘキシルカーバメート、硫化モリブデンジオクチルカーバメート、硫化モリブデンジデシルカーバメート、硫化モリブデンジドデシルカーバメート、硫化モリブデンジ2-エチルヘキシルカーバメート等がある。

Mo含有量は、組成物全量基準で0.02~0.15質量%となるように使用するようになるとよい。

50

【0024】

また、この組成物は、ジアルキルジチオカルバミン酸金属塩、及び有機ジサルファイド系硫黄化合物、チアジアゾール化合物、硫化オレフィン、硫化魚油及び硫化鯨油よりなる硫黄化合物を含まないことが好ましい。特にジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛は、硫化モリブデンジアルキルカーバメート、ジアルキルジチオリン酸亜鉛と相互作用し、それぞれの化合物の配位子同士の交換反応が発生することが知られ、場合によっては沈殿を起こすことがある。このため、上記ジアルキルジチオカルバミン酸金属塩等は使用しないことが好ましい。

そして、S-S結合を持つ活性な硫黄化合物である有機ジサルファイドやチアジアゾール化合物、硫化オレフィン、硫化魚油及び硫化鯨油よりなる硫黄化合物は、金属との反応性が高く、NO_x還元触媒（De-NO_x触媒）や、排気ガス後処理装置に対して悪い影響を与える可能性が有り、本発明への使用は好ましくない。

【0025】

本発明の潤滑油組成物には、必要に応じて、その他の添加剤として金属系清浄剤、無灰清浄剤、無灰分散剤、防錆剤、金属不活性化剤、酸化防止剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、消泡剤などから選択される少なくとも1種を含有することができる。

更に、その他の添加剤として、ゴム膨潤剤、無灰系摩擦調整剤から選択される少なくとも1種を含有させることができる。これらの添加剤は、単独で配合されていてもよいし、複数種類が混合されて配合されていてもよい。

【0026】

上記金属系清浄剤としては、アルカリ土類金属スルホネート、アルカリ土類金属フェネート及びアルカリ土類金属サリシレートから選択される少なくとも1種のアルカリ土類金属清浄剤がある。

これらの金属系清浄剤は、通常、軽質潤滑油基油等で希釈された状態で市販されており、また入手可能であるが、その金属含有量が1～20質量%のものを用いることが好ましく、2～16質量%のものを用いることが更に好ましい。

上記アルカリ土類金属清浄剤の塩基価は特に限定されないが、500mg KOH/g以下が好ましく、150～450mg KOH/gが更に好ましい。ここで、塩基価は、JIS K2501の「石油製品及び潤滑油 - 中和価試験方法」の「9.」（過塩素酸法）に準拠して測定される塩基価である。

【0027】

潤滑油組成物中の金属系清浄剤の含有量は特に限定されるものではないが、潤滑油組成物全量に対して、0.1～10質量%であることが好ましく、0.5～8質量%であることが更に好ましく、0.7～5質量%であることが特に好ましい。

10質量%を超えると、排気ガスの後処理装置、特にDPF（Diesel Particulate Filter）の目詰まりを早期に起こす原因になり易い。

無灰清浄剤としては、有機基置換サリチル酸、スルホン酸、及び有機基置換硫黄酸を、チアジアゾールまたは有機基置換チアジアゾール、若しくはアルキル1級または2級アミンと反応させて得られるものがある。これら無灰清浄剤を使用して、金属系清浄剤の換わりに用いることもできる。

【0028】

上記無灰分散剤としては、一般に内燃機関用の潤滑油組成物に用いられる適宜の無灰分散剤を使用することができる。こうした無灰分散剤としては、例えば、ポリオレフィンから誘導されるアルケニル基若しくはアルキル基を有するコハク酸イミド、ベンジルアミン、ポリアミン、マンニヒ塩基等の含窒素化合物がある。また、これらの含窒素化合物にホウ酸、ホウ酸塩等のホウ素化合物、（チオ）リン酸、（チオ）リン酸塩などのリン化合物、有機酸、ヒドロキシ（ポリ）オキシアルキレンカーボネート等を作用させた誘導体等が挙げられる。

【0029】

本発明においては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

10

20

30

40

50

ることができる。ここで上記アルケニル基若しくはアルキル基は直鎖状でも分岐状でもよく、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岐状アルキル基や分岐状アルケニル基等が挙げられる。この中で数平均分子量が700~5,000、特に900~5,000のポリブデンやポリイソブテンから誘導される分岐状アルキル基や分岐状アルケニル基であることが好ましい。

【0030】

この無灰分散剤の重量平均分子量は3,000~20,000であり、好ましくは4,000~15,000である。重量平均分子量が3,000未満では、非極性基のポリブテニル基の分子量が小さくスラッジの分散性が劣り、20,000を超えると低温粘度特性の悪化が考えられる。

10

この無灰分散剤は、上記したものの中から任意に選ばれる1種類又は2種類以上を配合して用いることができる。好ましい無灰分散剤としては、ビスタイプのポリブテニルコハク酸イミド、ビスタイプのポリブテニルコハク酸イミドの誘導體、ホウ酸で処理したビスタイプのポリブテニルコハク酸イミド、又はこれらの混合物がある。

【0031】

上記無灰分散剤の含有量は組成物の全量に対して、窒素元素換算で0.005質量%以上、好ましくは0.01質量%以上、更に好ましく0.05質量%以上であり、また、2.0質量%以下、好ましくは1.5質量%以下、更に好ましくは1.0質量%以下である。

無灰分散剤の含有量が窒素元素換算で0.005質量%未満の場合は、スーツ(Soot)やスラッジに対して十分な清浄性効果が発揮できないことがある。また、2.0質量%を超える場合は、低温粘度特性が悪化する場合がある。

20

【0032】

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、スルホネートの金属塩、スルホネートのアミン塩、ナフテン酸亜鉛、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。

【0033】

金属不活性化剤としては、例えば、イミダゾリン、ピリミジン誘導體、ベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾール又はその誘導體、2-メチル-2-イミダゾリン、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-(アルキルジチオ)ベンゾイミダゾール、-(o-カルボキシベンジルチオ)プロピオンニトリル、1,2,3ベンゾトリアゾール等を挙げることができる。これら金属不活性化剤は銅や鉛、もしくはそれらの合金が内燃機関の部品に使用される場合、腐食をおさえるために使用される。使用量は全量に対して好ましくは0.01質量%から0.3質量%と少なく、0.01質量%未満では腐食防止の効果が見られず、また0.3質量%を超えて使用すると熱安定性を低下させて好ましくない。

30

【0034】

無灰系酸化防止剤としては、例えば、芳香族アミン化合物であるアルキルジフェニルアミン、アルキルナフチルアミン、フェニル- -ナフチルアミン、アルキルフェニル- -ナフチルアミン等の潤滑油用として一般に使用される公知のアミン系酸化防止剤がある。また、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)等の公知のフェノール系酸化防止剤を単独で若しくは複数組み合わせたものがある。そして、上記アミン系酸化防止剤とフェノール系酸化防止剤を組み合わせたものも挙げられる。

40

【0035】

上記粘度指数向上剤としては、非分散型粘度指数向上剤等を挙げることができる。この非分散型粘度指数向上剤には、例えば、ポリメタクリレート、エチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ジエン共重合体、ポリイソブチレン、ポリスチレン等のオレフィンポリマー類を挙げることができる。

また下記の化学式(3)で表わされるマクロモノマーと下記の式(4)で表わされる(メタ)アクリル系のモノマーとの共重合で得られる櫛型ポリマー等を単独で、あるいは組

50

み合わせ使用することもできる。

【0036】

[化3]



上記式3において、 R_1 は炭素数が1～6のアルキル基またはアリール基、 R' は水素またはメチル基、 A は炭素数1～6のアルキル基で置換されていてもよいブタジエンの1, 4付加によって形成されたものであるか、または炭素数1～6のアルキル基で置換されていてもよいスチレンのビニル付加によって形成されたものであり、 A' は炭素数1～6のアルキル基で置換されていてもよいブタジエンの1, 2付加によって形成されたものであるか、または炭素数1～6のアルキル基で置換されていてもよいスチレンのビニル付加によって形成されたものであり、 n および m は0以上の整数であり、 $n+m$ は7～3, 000の整数、好ましくは10～3, 000の整数である。

10

[化4]



上記式4において、 R_2 は炭素数が1～26のアルキル基、 R' は水素またはメチル基を示す。

この粘度指数向上剤は、潤滑油組成物全体に対して、0.05～20質量%で使用すると良い。

20

【0037】

流動点降下剤は、潤滑油基油の性状に応じて、公知の流動点降下剤を任意に選択することができるが、ポリメタクリレートを用いることが好ましい。この流動点降下剤は潤滑油組成物の低温流動性を向上させることができ、好ましく、上記ポリメタクリレートの重量平均分子量は1万～30万程度、好ましくは5万～25万程度である。この流動点降下剤は、潤滑油組成物全量に対して、0.05～20質量%となるように使用するとよい。

【0038】

上記消泡剤としては、潤滑油組成物用の消泡剤として通常用いられる任意の化合物が使用可能である。例えば、ポリジメチルシロキサン等のシリコーン系消泡剤、フッ素変性シリコーンであるフルオロシリコーン等のフッ素系消泡剤、ポリアクリレート系を挙げることができる。また、これらの中から任意に選ばれた1種類又は2種類以上の化合物を任意の量で配合して、消泡剤として使用することができる。

30

【0039】

上記ゴム膨潤剤としては、各種アミン化合物、エステル類等を挙げることができる。

また、無灰系摩擦調整剤(Friction Modifier: FM)としては、例えば、脂肪酸エステル、脂肪酸アミン、脂肪酸アミド、中性リン酸エステル、リン酸エステルのアミン塩、チオリン酸エステルなどを挙げることができる。この無灰系摩擦調整剤は、主に摩擦を下げるために、潤滑油組成物全量に対して0.1～1質量%の少量を添加して使用することができる。

40

【実施例】

【0040】

本発明を実施例により更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。

表1～3に示す組成を有する実施例及び比較例の潤滑油組成物を調製した。なお、潤滑油組成物の調製に用いた各成分は次のとおりである。

【0041】

(1) 基油1: 高度水素化分解、異性化型水素化脱ろう基油、動粘度 $2.7 \text{ mm}^2/\text{s}$ (100)、 $10.3 \text{ mm}^2/\text{s}$ (40)、粘度指数92、硫黄分0.01質量%未満(JIS K 2265-4放射線励起法)、NOACK蒸発減量44.8質量%(250、20 mmH₂O減圧下、1時間、ASTM D5800)、ガスクロ蒸留380以下の合計留分46.

50

4 質量% (ASTM D 2887)、n-d-M環分析による% C_A は0、% C_N は9.2、% C_P は90.8 (ASTM D 3238)、API基油分類でグループ2

(2) 基油2：高度水素化精製鉱油、動粘度4.2 mm²/s (100)、20.4 mm²/s (40)、粘度指数109、硫黄分0.01 質量%未満(同上法)、NOACK蒸発減量26.4 質量%(同上法)、ガスクロ蒸留380 以下の合計留分21.0 質量%(同上法)、n-d-M環分析 % C_A は0、% C_N は32.3、% C_P は67.7 (同上法)、API基油分類でグループ2

(3) 基油3：高度水素化分解、異性化型水素化脱ろう基油、動粘度4.1 mm²/s (100)、17.9 mm²/s (40)、粘度指数128、硫黄分0.01 質量%未満(同上法)、NOACK蒸発減量14.2 質量%(同上法)、ガスクロ蒸留380 以下の合計留分2.4 質量%(同上法)、n-d-M環分析 % C_A は0、% C_N は7.9、% C_P は92.1 (同上法)、API基油分類でグループ3

(4) 基油4：ポリアルファオレフィン合成炭化水素基油(PAO)、動粘度4.1 mm²/s (100)、18.4 mm²/s (40)、粘度指数125、NOACK蒸発減量12.5 質量%(同上法)、ガスクロ蒸留380 以下の合計留分1.0 質量%(同上法)、API基油分類でグループ4

(5) 基油5：アルキル脂肪酸ジエステル、動粘度2.6 mm²/s (100)、9.0 mm²/s (40)、粘度指数140、NOACK蒸発減量29.8 質量%(同上法)、API基油分類でグループ5、

【0042】

(6) ZnDTP-1：アルキル基が1級の2-エチルヘキシル基であるもの。溶媒として流動パラフィン10 質量%含む。各元素量は、亜鉛：7.7 質量%、リン：7.1 質量%、硫黄：15.5 質量%である。

(7) ZnDTP-2：アルキル基が、2級の4-メチル-2-ペンチル基と4-メチル-2-ブチル基の化学混合体。溶媒として流動パラフィンを33 質量%含む。各元素量は、亜鉛：7.6 質量%、リン：7.2 質量%、硫黄：14.8 質量%である。

(8) MoDTC：アルキル基がC8とC13の混合である硫化モリブデンジアルキルジチオカーバメートをナフテン系鉱油に溶解したもの。Moの含有量は4.5 質量%である。

【0043】

(9) 粘度指数向上剤：非分散型のポリメタアクリレート系粘度指数向上剤であり、数平均分子量28万、重量平均分子量29万、及びZ平均分子量30万のもの。

分子量については、昭和電工株式会社製、高速液体クロマトグラフィーのShodex GPC-101を使用し、測定条件は、温度は40、検出器は示差屈折率検出器(RI)、キャリア流量はTHF-1.0 ml/min (Ref 0.3 ml/min)、試料注入量は100 μl、カラムは{KF-G (Shodex) × 1、KF-805 L (Shodex × 2)}、とし、ピークの分子量2,600~690,000に相当する範囲を使用して、平均分子量(ポリスチレン換算における重量平均分子量、数平均分子量及びZ平均分子量)を解析(算出)した。

(10) 添加剤パッケージ：API-SN/CF用のパッケージからZnDTPを除いたものであり、このパッケージにはZnDTP及びMoDTCを含有しない。またパッケージには無灰系のホウ酸変性コハク酸イミドとホウ酸を含まないコハク酸イミドを含有し、窒素含有量として0.7 質量%含む。また過塩基性の2種類のカルシウムサリシレート(カルシウム濃度として2.6 質量%含む。さらに無灰系のアミン系及びフェノール系の酸化防止剤を含有し、アミン系の酸化防止剤はパッケージ添加剤中に窒素量として0.45 質量%含有する。

(11) 消泡剤：ジメチルポリシロキサン(DCF)を3 質量%含有する灯油溶液。

【0044】

上記実施例及び比較例の性状、性能を調べるために、以下に示す動粘度、粘度指数、Mo含有量、リン含有量、窒素含有量、ガスクロ蒸留、シェル四球試験、SRV試験、NO

10

20

30

40

50

A C K 試験、I S O T 試験を行った。行った試験の結果は、表 1 に記載した。

【 0 0 4 5 】

〔 動粘度 〕

J I S K 2 2 8 3 に基づいて、上記実施例 1 ~ 2 及び比較例 1 ~ 6 の各潤滑油組成物について、4 0 動粘度 (mm^2 / s)、1 0 0 動粘度 (mm^2 / s) を求めた。

〔 粘度指数 〕

J I S K 2 2 8 3 に基づいて、上記実施例 1 ~ 2 及び比較例 1 ~ 6 の各潤滑油組成物について、粘度指数を求めた。

〔 H T H S 粘度 〕

A S T M D 5 4 8 1 に基づいて、上記実施例 1 ~ 2 及び比較例 1 ~ 6 の各潤滑油組成物について、1 5 0 における値 ($\text{m P a} \cdot \text{s}$) を求めた。

〔 C C S 粘度 〕

A S T M D 5 2 9 3 に基づいて、上記実施例 1 ~ 2 及び比較例 1 ~ 6 の各潤滑油組成物について、- 3 5 における値 ($\text{m P a} \cdot \text{s}$) を求めた。

【 0 0 4 6 】

〔 ガスクロ蒸留 〕

A S T M D 2 8 8 7 に準拠して、使用した基油についてガスクロ蒸留を行い、3 8 0 以下の留分の合計量 (質量 %) を求めた。

評価基準： 1 0 質量 % 未満
1 0 質量 % 以上 x

【 0 0 4 7 】

〔 シェル四球試験 〕

(4 0) : 4 0 x 1 8 0 0 r p m x 4 0 k g x 3 0 m i n の条件下において、摩耗痕径 (mm) を求めた。

評価基準： 0 . 6 mm 未満
0 . 6 mm 以上 x

(8 0) : 8 0 x 1 8 0 0 r p m x 4 0 k g x 3 0 m i n の条件下において、摩耗痕径 (mm) を求めた。

評価基準： 0 . 6 mm 未満
0 . 6 mm 以上 x

【 0 0 4 8 】

〔 S R V 試験 〕

(室温) : A S T M D 6 4 2 5 に基づいて、荷重 4 0 0 N、振動数 5 0 H z、振幅 1 . 5 mm 、油温を室温条件として、S R V 摩擦試験機を用いてシリンダー / ディスク同士の摺動摩擦試験を行った。摩擦係数が低いものほどエンジンの摩擦低減効果に優れ、省燃費性能に優れることを示す。ここでは、試験開始後 3 0 分後の摩擦係数を計測した。

評価基準： 0 . 0 8 未満
0 . 0 8 以上 x

(8 0) : A S T M D 6 4 2 5 に基づいて、荷重 4 0 0 N、振動数 5 0 H z、振幅 1 . 5 mm 、油温を 8 0 として、S R V 摩擦試験機を用いてシリンダー / ディスク同士の摺動摩擦試験を行った。摩擦係数が低いものほどエンジンの摩擦低減効果に優れ、省燃費性能に優れることを示す。ここでは、試験開始後 3 0 分後の摩擦係数を計測した。

評価基準： 0 . 0 8 未満
0 . 0 8 以上 x

【 0 0 4 9 】

〔 N O A C K 試験 〕

A S T M D 5 8 0 0 に基づき、2 5 0 、2 0 $\text{mm H}_2 \text{O}$ の減圧下において 1 時間加熱した後の重量の減少率 (質量 %) を測定する。

評価基準： 1 5 質量 % 未満
1 5 質量 % 以上 x

10

20

30

40

50

〔 I S O T 試験 〕

(粘度増加) 試験機器及び試験方法は J I S K 2 5 1 4 に準拠し、試料中に触媒を浸し、165 で96時間、かき混ぜ棒で試料をかき混ぜて酸化させた後、新油の性状と比較し、40 粘度増加率(%)を以下の式により求める。

40 粘度増加率% =

$100 \times (\text{試験後の劣化油の40 動粘度} - \text{試験前の新油の40 動粘度}) / (\text{試験前の新油の40 動粘度})$

評価基準： 10%未満・・・

10%以上・・・x

(酸価増加)

J I S K 2 5 0 1 の中和価試験方法のうちの、電位差滴定法により、I S O T 後の酸価から新油時の酸価を引いて、新油時に対する変化量を求めた。

酸価増加量 (mg KOH / g) = (I S O T 後の酸価) - (新油時の酸価)

評価基準： 2 mg KOH / g 未満・・・

2 mg KOH / g 以上・・・x

(ラッカー、スラッジの有無)

I S O T 後の潤滑油組成物について、ラッカー、スラッジの有無を目視で確認した。

【 0 0 5 0 〕

(考察・評価)

実施例 1 及び 2 は、基油 3 を使用し、Z n D T P - 1 と Z n D T P - 2 を Z n D T P - 1 > Z n D T P - 2 の割合で混合して使用し、リン含有量は 0.068 質量% を含み、M o D T C の濃度を M o 濃度で 0.090 及び 0.135 質量% にそれぞれ添加したもので、基油のガスクロ蒸留の 380 以下の留分は 2.4 質量% で蒸発性が低く、高温高せん断粘度 (H T H S 粘度) も 2.3 m P a · s である。これらのシェル四球試験の摩耗痕径も 40 で 0.46 及び 0.44 mm、80 で 0.56 及び 0.51 mm と小さいし、S R V 試験の摩擦係数も室温でいずれも 0.068 以下で低い。また、N O A C K 蒸発損失が 13.9 及び 13.8 と低いし、I S O T における高温酸化安定性試験後の 40 における粘度変化が 4.1 及び 5.9 % と低い値を示している。このようにいずれも評価基準を上回っており、オイルの消費も少なく、熱にも耐えて、長期間安定的に使用することができる好ましい内燃機関用潤滑剤組成物である。

【 0 0 5 1 〕

実施例 3、4 及び 5 のものは、基油 3 を使用し、Z n D T P について、リン濃度が 0.68 質量% で、Z n D T P - 1 と Z n D T P - 2 のそれぞれのリン含有量の割合を 1 : 0、0.75 : 0.25、0.5 : 0.5 の割合で混合したもので、M o D T C の M o 濃度を 0.090 質量% とし、基油のガスクロ蒸留の 380 以下の留分が 2.4 質量%、潤滑剤組成物の高温高せん断粘度 (H T H S 粘度) も 2.3 m P a · s と実施例 1 と同様のものである。シェル四球試験の摩耗痕径は 40 で 0.49 mm 以下、80 でも 0.51 mm 以下と小さいし、S R V 試験の摩擦係数も室温で全て 0.066 以下であって低い。また、N O A C K 蒸発損失が全て 13.9 質量% と低いし、I S O T における高温酸化安定性試験後の 40 における粘度変化も 3.8、4.0 及び 4.5 % とそれぞれ低い値を示している。このものにおいてもいずれも評価基準を上回っており、オイルの消費も少なく、熱にも耐えて、長期間安定的に使用することができる好ましいものである。

【 0 0 5 2 〕

実施例 6 については、実施例 4 に使用した基油 3 の一部を基油 1 に替え、粘度指数向上剤を 9.0 質量% と増やしたものであるが、この混合基油のガスクロ蒸留の 380 以下の留分が 5.3 質量% と低く、またシェル四球試験の摩耗 (40, 80) が 0.48、0.58 であり、S R V 試験の摩擦係数、N O A C K 蒸発損失、I S O T における高温酸化試験の粘度変化においても、いずれも評価基準を上回っており、オイルの消費も少なく、熱にも耐えて、長期間安定的に使用することができる好ましいものである。

【 0 0 5 3 〕

10

20

30

40

50

これに対して、比較例 1 及び 2 のものは、実施例 1, 3, 4, 5 と基油 3 及びリン濃度は 0.068 質量%と同じではあるが、混合する ZnDTP - 1 と ZnDTP - 2 の割合が 0.25 : 0.75、0 : 1 で、1 級アルキル基 ZnDTP < 2 級アルキル基 ZnDTP とする混合物のため、シェル四球試験の 80 における摩耗痕径が 0.60 mm 以上を示し評価基準を下回り、好ましくない結果となっている。

比較例 3、4 及び 5 では、混合する ZnDTP - 1 と ZnDTP - 2 の割合は適合しており、シェル四球試験の摩耗では一部に好ましい結果のものも見られるが、MoDTC が添加されていないため、SRV 試験における摩擦係数が高く、良好な省燃費性が得られない。比較例 6 及び 7 では、混合する ZnDTP - 1 と ZnDTP - 2 の割合は適合しておらず、MoDTC が添加されていないため、SRV 試験における摩擦係数が高く、良好な省燃費性が得られない。

10

【0054】

比較例 8 及び 12 では、高度水素化分解、異性化型水素化脱ろう基油である基油 1 を使用しており、基油のガスクロ蒸留の 380 以下の留分がいずれも 46.4 質量%と多いため、基油の蒸発性が高く、NOACK 蒸発損失が評価基準を外れて 39.3、38.7 と高いことからオイル消費が高くなってしまいう傾向となる。また ISOT における高温酸化安定性試験の試験後の 40 における粘度変化も評価基準外の 13.8、10.2%と高く、長期の使用に耐えることもできない。

比較例 9 は、実施例 4 に使用している基油 3 の一部を脂肪酸エステル系の基油 5 (グループ 5) へ替えたものであり、混合する ZnDTP - 1 と ZnDTP - 2 の割合が適合し、MoDTC も添加されているが、添加した MoDTC の摩擦低減効果が阻害されたものと考えられ、シェル四球摩耗 (40) 及び SRV 試験における摩擦係数が評価基準外となっていて良好な省燃費性が得られなかった。

20

【0055】

比較例 10 及び 11 では、API でグループ 2 の高度水素化精製鉱油である基油 2 を使用したが、使用する基油のガスクロ蒸留の 380 以下の留分が 21.0 質量%と 10 質量%以上を示すため、基油の蒸発性が高く、NOACK 蒸発損失が 23.7、22.8%と評価基準外の 15%以上と高いことからオイル消費が高くなってしまいう。また ISOT における高温酸化安定性試験の試験後の 40 における粘度変化が何れも 10%以上と高く長期の使用に耐えることが難しい。

30

比較例 13 は、実施例 1 と同様にし、MoDTC の Mo 濃度は半分の 0.045 質量%としたもので、基油のガスクロ蒸留、高温高せん断粘度 (HTHS 粘度)、NOACK 蒸発損失は同様であり、SRV 試験の摩擦係数 (室温) が 0.052 と、ISOT の 40 の粘度変化が 2.3 と低い、シェル四球試験の摩耗痕径が 40 で 0.51 mm、80 で 0.58 mm とやや高目となっている。

比較例 14 については、実施例 4 に使用した基油 3 を合成炭化水素基油である基油 4 (PAO) に替えたものであるが、この基油のガスクロ蒸留の 380 以下の留分が 1.2 質量%と低く、また SRV 試験の摩擦係数、NOACK 蒸発損失、ISOT における高温酸化試験の粘度変化においても、いずれも評価基準を上回っており、オイルの消費も少なく、熱にも耐えられるが、シェル四球試験の摩耗痕径が実施例に比べてやや高くなっている。

40

【0056】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
基油 1						5.00
基油 2						
基油 3	83.22	81.72	83.22	83.22	83.22	74.92
基油 4						
基油 5						
ZnDTP-1	0.74	0.74	0.96	0.72	0.48	0.72
ZnDTP-2	0.22	0.22		0.24	0.48	0.24
(リン濃度 質量%)	0.068	0.068	0.068	0.068	0.068	0.068
MoDTC	2.00	3.50	2.00	2.00	2.00	2.00
(Mo濃度 質量%)	0.090	0.135	0.090	0.090	0.090	0.090
粘度指数向上剤	5.70	5.70	5.70	5.70	5.70	9.00
添加剤パッケージ	8.09	8.09	8.09	8.09	8.09	8.09
(窒素濃度 質量%)	0.094	0.094	0.094	0.094	0.094	0.094
消泡剤	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
合計 質量%	100	100	100	100	100	100
動粘度 100°C	6.3	6.3	6.2	6.1	6.1	7.2
40°C	26.1	26.2	25.7	25.6	25.4	27.0
粘度指数	205	206	203	202	201	251
HTHS 150°C mPa·s	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.6
CCS -35°C mPa·s	<6200	<6200	<6200	<6200	<6200	<6200
基油のガス状蒸留	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	5.3
シエル四球 40°C	0.46	0.44	0.49	0.47	0.46	0.48
80°C	0.56	0.51	0.51	0.46	0.48	0.58
SRV 室温	0.067	0.068	0.058	0.066	0.060	0.066
80°C	0.047	0.060	0.053	0.054	0.054	0.050
NOACK	13.9	13.8	13.9	13.9	13.9	14.6
ISOT 粘度増加 40°C	4.1	5.9	3.8	4.0	4.5	4.8
酸価増加	1.0	1.3	1.2	1.1	1.3	1.9
ラッカー、スラッジの有無	なし	なし	なし	なし	なし	なし

10

20

30

【 0 0 5 7 】

【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
基油 1							
基油 2							
基油 3	83.22	83.22	85.22	85.22	85.22	85.22	85.22
基油 4							
基油 5							
ZnDTP-1	0.24		0.96	0.72	0.48	0.24	
ZnDTP-2	0.72	0.96		0.24	0.48	0.72	0.96
(リン濃度 質量%)	0.068	0.068	0.068	0.068	0.068	0.068	0.068
MoDTC	2.00	2.00	0	0	0	0	0
(Mo濃度 質量%)	0.090	0.090	0	0	0	0	0
粘度指数向上剤	5.70	5.70	5.70	5.70	5.70	5.70	5.70
添加剤パッケージ	8.09	8.09	8.09	8.09	8.09	8.09	8.09
(窒素濃度 質量%)	0.094	0.094	0.094	0.094	0.094	0.094	0.094
消泡剤	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
合計 質量%	100	100	100	100	100	100	100
動粘度 100°C	6.1	6.1	6.2	6.1	6.1	6.1	6.1
40°C	25.3	25.2	25.8	25.7	25.5	25.3	25.3
粘度指数	201	202	202	201	200	202	202
HTHS 150°C mPa·s	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
CCS -35°C mPa·s	<6200	<6200	<6200	<6200	<6200	<6200	<6200
基油のガスロ蒸留	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
シエル四球 40°C	0.51	0.43	0.76	0.51	0.47	0.49	0.48
80°C	0.80	0.65	0.63	0.65	0.54	0.52	0.53
SRV 室温	0.069	0.069	0.141	0.148	0.148	0.153	0.149
80°C	0.055	0.055	0.162	0.166	0.163	0.163	0.160
NOACK	13.9	13.9	14.0	13.9	13.9	13.9	13.9
ISOT 粘度増加 40°C	4.9	4.8	1.6	2.3	2.2	1.8	2.5
酸価増加	1.3	1.5	0.5	0.6	0.5	0.6	0.4
ラッカー、スラッジの有無	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし

10

20

30

【 0 0 5 8 】

【表 3】

	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13	比較例 14
基油 1	78.32				74.92		
基油 2			84.72	83.22			
基油 3		79.32				84.22	
基油 4							83.12
基油 5		5.00					
ZnDTP-1	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.74	0.72
ZnDTP-2	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.22	0.24
(リン濃度 質量%)	0.068	0.068	0.068	0.068	0.068	0.068	0.068
MoDTC	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.00	2.00
(Mo濃度 質量%)	0.090	0.090	0.090	0.090	0.090	0.045	0.090
粘度指数向上剤	10.60	4.60	4.20	5.70	14.00	5.70	5.80
添加剤パッケージ	8.09	8.09	8.09	8.09	8.09	8.09	8.09
(窒素濃度 質量%)	0.094	0.094	0.094	0.094	0.094	0.094	0.094
消泡剤	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
合計 質量%	100	100	100	100	100	100	100
動粘度 100°C	6.3	6.1	6.7	7.3	7.7	6.2	6.2
40°C	18.3	24.3	30.2	31.4	20.7	25.9	25.8
粘度指数	346	213	190	211	392	205	201
HTHS 150°C mPa·s	2.3	2.3	2.2	2.6	2.7	2.3	2.3
CCS -35°C mPa·s	<6200	<6200	<6200	<6200	<6200	<6200	<6200
基油のガス状蒸留	46.4	2.4	21.0	21.0	46.4	2.4	1.2
シエル四球 40°C	0.55	0.68	0.52	0.50	0.57	0.51	0.55
80°C	0.59	0.58	0.63	0.58	0.63	0.58	0.51
SRV 室温	0.680	0.086	0.068	0.062	0.068	0.052	0.063
80°C	0.058	0.072	0.056	0.055	0.065	0.049	0.068
NOACK	39.3	14.2	23.7	22.8	38.7	13.9	13.0
ISOT 粘度増加 40°C	13.8	3.6	10.1	11.3	10.2	2.3	4.3
酸価増加	3.5	1.8	2.1	1.9	1.9	0.6	0.9
ラッカー、スラッジの有無	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし

10

20

30

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	
C 1 0 M 133/16	(2006.01)	C 1 0 M	133/16
C 1 0 M 133/56	(2006.01)	C 1 0 M	133/56
C 1 0 M 133/12	(2006.01)	C 1 0 M	133/12
C 1 0 M 159/20	(2006.01)	C 1 0 M	159/20
C 1 0 N 10/04	(2006.01)	C 1 0 N	10:04
C 1 0 N 10/12	(2006.01)	C 1 0 N	10:12
C 1 0 N 20/02	(2006.01)	C 1 0 N	20:02
C 1 0 N 30/00	(2006.01)	C 1 0 N	30:00
C 1 0 N 30/06	(2006.01)	C 1 0 N	30:06
C 1 0 N 30/10	(2006.01)	C 1 0 N	30:10
C 1 0 N 40/25	(2006.01)	C 1 0 N	40:25

Z

(72)発明者 久保 浩一
東京都港区台場二丁目3番2号 昭和シェル石油株式会社内

審査官 牟田 博一

(56)参考文献 特開2008-024845(JP,A)
特開2010-254767(JP,A)
特開平07-316577(JP,A)
特開2008-013683(JP,A)
国際公開第2014/021350(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 1 0 M 1 0 1 / 0 0 ~ 1 7 7 / 0 0
C 1 0 N 1 0 / 0 0 ~ 8 0 / 0 0