

(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9月19日(19.09.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/137477 A1

- (51) 国際特許分類:

C10M 141/10 (2006.01)	C10M 137/10 (2006.01)
C10M 163/00 (2006.01)	C10M 159/22 (2006.01)
C10M 129/54 (2006.01)	C10M 159/24 (2006.01)
C10M 133/04 (2006.01)	C10N 10/04 (2006.01)
C10M 133/08 (2006.01)	C10N 30/06 (2006.01)
C10M 135/10 (2006.01)	C10N 40/25 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/057749
- (22) 国際出願日: 2013年3月18日(18.03.2013)
- (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 2012-060624 2012年3月16日(16.03.2012) 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): 甲嶋 宏明(KOSHI-MA, Hiroaki) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 葛西 社継(KASAI, Moritsugu) [JP/JP]; 〒2990107 千葉縣市原市姉崎海岸24番地4 Chiba (JP). 小河原 陽子(OGAHERA, Yoko) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 辻岡 正憲(TSUJIOKA, Masanori) [JP/JP]; 〒6158686 京都府京都市右京区梅津高畝町47番地 Kyoto (JP). 三宅 浩二
- (MIYAKE, Koji) [JP/JP]; 〒6158686 京都府京都市右京区梅津高畝町47番地 Kyoto (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25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, 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: LUBRICATING OIL COMPOSITION, AND SLIDING MECHANISM USING LUBRICATING OIL COMPOSITION

(54) 発明の名称: 潤滑油組成物、該潤滑油組成物を用いた摺動機構

(57) Abstract: A lubricating oil composition for a low-friction sliding material, wherein the lubricating oil composition is used interposed between sliding surfaces of a sliding mechanism and at least one of the sliding surfaces has a DLC film containing hydrogen in the amount of 5 atom% to 50 atom% formed thereon. The lubricating oil composition is characterized by containing in a lubricant base oil, based on the total amount of the composition, (A) 0.005 mass% to 0.12 mass% of organic zinc dithiophosphate in phosphorus concentration equivalent, (B) 0.05 mass% to 5.0 mass% of an amine-based friction-reducing agent, and (C) 0.05 mass% to 0.5 mass% of an alkaline-earth metal salicylate-based cleaning agent and/or an alkaline-earth metal sulfonate-based cleaning agent in alkaline-earth metal concentration equivalent. Component (A) contains, based on the total amount of the composition, 0.005 mass% to 0.05 mass% of primary dialkyl zinc dithiophosphate in phosphorous concentration equivalent.

(57) 要約: 少なくとも一方の摺動面に、水素を5atom%以上50atom%以下含有するDLC皮膜が形成されている摺動機構に介在させて用いる低摩擦摺動材料用の潤滑油組成物であって、前記潤滑油組成物は、潤滑油基油に、組成物全量基準で、(A)有機ジチオリン酸亜鉛をリン濃度換算で0.005質量%以上0.12質量%以下、(B)アミン系摩擦低減剤を0.05質量%以上5質量%以下、並びに(C)アルカリ土類金属サリシレート系清浄剤及び/又はアルカリ土類金属スルフォネート系清浄剤をアルカリ土類金属濃度換算で0.05質量%以上0.5質量%以下含有し、(A)成分中に、組成物全量基準で、第1級ジアルキルジチオリン酸亜鉛をリン濃度換算で0.005質量%以上0.05質量%以下含むことを特徴とする。



WO 2013/137477 A1

明 細 書

発明の名称：潤滑油組成物、該潤滑油組成物を用いた摺動機構 技術分野

[0001] 本発明は潤滑油組成物及び該潤滑油組成物を用いた摺動機構に関し、さらに詳しくは、低摩擦摺動材料用の潤滑油として用いた際に極めて低い摩擦係数を示す潤滑油組成物及び該潤滑油組成物を用いた低い摩擦係数を示す摺動機構に関する。

背景技術

[0002] 近年、様々な分野において環境問題への対応が重要になっており、省エネルギー化や二酸化炭素の排出量の低減化に関する技術開発が進められている。例えば、自動車に関しては燃費を向上することが重要な課題であり、その課題を達成するために、潤滑油や摺動材料の技術開発が行われている。

[0003] 潤滑油組成物の開発に関しては、これまでに各種性能向上を目的として、種々の基油や添加剤が開発されている。例えば、エンジン油に要求される性能としては、適切な粘度特性、酸化安定性、清浄分散性、摩耗防止性、泡立ち防止性等があり、種々の基油及び添加剤の組み合わせによりこれらの性能向上が図られている。特に、ジアルキルジチオリン酸亜鉛（ZnDTP）は耐摩耗添加剤として優れることから、エンジン油の添加剤として広く使用されている。

[0004] 一方、摺動材料の開発に関しては、摩擦摩耗環境が苛酷な部位（例えば、エンジンの摺動部位）用の材料として、耐摩耗性向上等に寄与するTiN皮膜やCrN皮膜等の硬質皮膜を有する材料が知られている。さらに、ダイヤモンドライクカーボン（DLC）皮膜を利用することで、空气中、潤滑油非存在下において摩擦係数を低下できることが知られ、DLC皮膜を有する材料（以下、DLC材料と称する。）が低摩擦摺動材料として期待されている。

[0005] しかしながら、DLC材料は、潤滑油組成物の存在下においてはその摩擦

低減効果が小さいことがあり、この場合省燃費効果は得られにくい。そのため、これまでにDLC材料等の低摩擦摺動材料用の潤滑油組成物の開発が行われてきた。

例えば、特許文献1にはエーテル系無灰摩擦低減剤を含む、低摩擦摺動部材に用いられる潤滑油組成物が開示されている。特許文献2、3には、DLC部材と鉄基部材との摺動面やDLC部材とアルミニウム合金部材との摺動面に、脂肪酸エステル系無灰摩擦調整剤や脂肪族アミン系無灰摩擦調整剤を含有する潤滑油組成物を用いる技術が開示されている。また、特許文献4には、DLCコーティング摺動部材を有する低摩擦摺動機構において、含酸素有機化合物や脂肪族アミン系化合物を含有する低摩擦剤組成物を用いる技術が開示されている。

このように低摩擦摺動材料用の潤滑油組成物が開発されているが、これらの技術を応用した場合であっても、耐摩耗性等の更なる向上を求めてZnDTPを配合すると摩擦係数が大きくなり、低摩擦化を達成できない現象が認められた。

したがって、潤滑油組成物に求められる各種性能を維持・向上するために、例えば、ZnDTPを含有する潤滑油組成物であっても、低摩擦摺動材料用の潤滑油組成物として用いた際に極めて低い摩擦係数を示す潤滑油組成物が求められている。

[0006] また、このような潤滑油組成物としての各種特性を維持しながら優れた低摩擦性を発揮することができる潤滑油組成物を用いて、前記DLC皮膜を摺動面に有する摺動部材と組み合わせた低摩擦性に優れた摺動機構が求められている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2006-36850号公報
特許文献2：特開2003-238982号公報
特許文献3：特開2004-155891号公報

特許文献4：特開2005-98495号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、潤滑油組成物がジアルキルジチオリン酸亜鉛を含有する場合であっても、低摩擦摺動材料用の潤滑油組成物として用いた際に極めて低い摩擦係数を示す潤滑油組成物を提供することを目的とするものである。また、ZnDTPを含有する潤滑油組成物を用いても、特定の低摩擦摺動材料の皮膜を摺動面に有する摺動部材と組み合わせることにより、低摩擦性に優れた摺動機構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

[0009] 本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、特定の添加剤を配合してなる潤滑油組成物によって、前記課題が解決することを見出した。また、本発明は、この潤滑油組成物と、特定の低摩擦摺動材料の皮膜が形成されている摺動部材とにより摺動機構を構成することによって、前記課題が解決することを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

[0010] すなわち本発明は、

1. 潤滑油基油に、組成物全量基準で、(A)有機ジチオリン酸亜鉛をリン濃度換算で0.005質量%以上0.12質量%以下、(B)アミン系摩擦低減剤を0.05質量%以上5質量%以下、並びに(C)アルカリ土類金属サリシレート系清浄剤及び／又はアルカリ土類金属スルフォネート系清浄剤をアルカリ土類金属濃度換算で0.05質量%以上0.5質量%以下を含有する低摩擦摺動材料に用いられる潤滑油組成物であって、前記(A)成分中に、組成物全量基準で、第1級ジアルキルジチオリン酸亜鉛をリン濃度換算で0.005質量%以上0.05質量%以下を含むことを特徴とする低摩擦摺動材料に用いられる潤滑油組成物、

2. (B)成分のアミン系摩擦低減剤が、炭素数12~24の脂肪族炭化水素基を有する1級アミンの炭素数2もしくは3のアルキレンオキサイド付加

物である上記 1 に記載の潤滑油組成物、

3. 低摩擦摺動材料がダイヤモンドライクカーボン (DLC) 皮膜を有する材料である上記 1 又は 2 に記載の潤滑油組成物、

4. 相互に摺動する 2 つの摺動部材の摺動面に、上記 1 ~ 3 のいずれかに記載の潤滑油組成物を介在させた摺動機構であって、2 つの摺動部材のうち少なくとも一方の摺動面に、水素を 5 a t o m % 以上 5 0 a t o m % 以下含有する DLC 皮膜が形成されている摺動機構、

5. DLC 皮膜が、X 線散乱スペクトルにおいてグラファイト結晶ピークを有する DLC 皮膜である上記 4 に記載の摺動機構、

6. DLC 皮膜におけるグラファイト結晶の結晶径が、15 n m 以上 1 0 0 n m 以下である上記 5 に記載の摺動機構、

7. DLC 皮膜が、陰極 P I G プラズマ C V D 法により、高密度プラズマ雰囲気下で形成されたものである上記 4 ~ 6 のいずれかに記載の摺動機構、
を提供するものである。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、潤滑油がジアルキルジチオリン酸亜鉛を含有する場合であっても、低摩擦摺動材料用の潤滑油組成物として用いた際に極めて低い摩擦係数を有する潤滑油組成物を提供することができる。また、本発明は、ジアルキルジチオリン酸亜鉛を含有する潤滑油組成物を用いても、特定の低摩擦摺動材料の皮膜を摺動面に有する摺動部材と組み合わせることにより、低摩擦性に優れた摺動機構を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の一実施の形態に係る摺動機構の DLC 皮膜を有す摺動部材の構造を模式的に示す断面図である。

[図2]本発明の他の実施の形態に係る摺動機構の DLC 皮膜を有す摺動部材の構造を模式的に示す断面図である。

[図3]本発明の実施の一形態に係る DLC 皮膜の形成装置の一例である陰極 P I G プラズマ C V D 装置の概要を示す図である。

[図4]本発明の実施の一形態に係るDLC皮膜のX線回折スペクトルの測定例である。

[図5]図4のDLC皮膜の微分スペクトルである。

[図6]図4のDLC皮膜の結晶ピークを示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明は、潤滑油組成物、該潤滑油組成物を用いた摺動機構に関する。以下、これらについて詳細に説明する。

1. 潤滑油組成物

[潤滑油基油]

本発明の潤滑油組成物は、通常、潤滑油基油および特定の添加剤を含有し、低摩擦摺動材料の摺動面に用いる潤滑油として用いられる。

[0014] 本発明で用いる潤滑油基油は特に制限はなく、従来使用されている公知の鉱物系基油（以下、「鉱油」と称することもある）及び合成系基油（以下、「合成油」と称することもある）の中から適宜選択して用いることができる。ここで、鉱油系基油としては、例えば、パラフィン系系原油、中間系系原油あるいはナフテン系系原油を常圧蒸留するか、又は常圧蒸留の残渣油を減圧蒸留して得られる留出油、あるいはこれを常法に従って精製することによって得られる精製油、例えば溶剤精製油、水素化分解油、水素化精製油、脱ろう処理油、白土処理油、さらにはワックス異性化油などを挙げるができる。

一方、合成油としては、例えば炭素数8～14の α -オレフィンのオリゴマーであるポリ α -オレフィン、ポリブテン、ポリオールエステル、アルキルベンゼンなどを挙げるができる。

本発明においては、潤滑油基油として、上記鉱油を一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、上記合成油を一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。さらには、鉱油一種以上と合成油一種以上とを組み合わせ用いてもよい。

[0015] 前記潤滑油基油は、100℃における動粘度が、通常 $2\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上50

mm^2/s 以下、好ましくは $3 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $30 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、特に好ましくは $3 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $15 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であるものが有利である。 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 $50 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であると、粘性抵抗による動力損失が抑制され、燃費改善効果が良好に発揮される。

また、潤滑油基油は、粘度指数が 60 以上、さらには 70 以上、特に 80 以上のものが好ましい。粘度指数が 60 以上であると、基油の温度による粘度変化が小さく、安定した潤滑性能を発揮する。

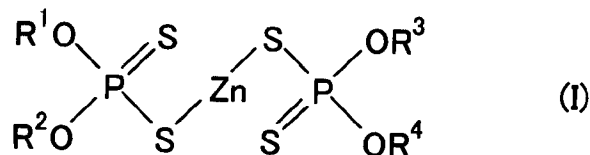
さらに、潤滑油基油は、硫黄含有量が、1000 質量 ppm 以下であることが好ましく、500 質量 ppm 以下がより好ましく、100 質量 ppm 以下が特に好ましい。硫黄含有量が、1000 質量 ppm 以下であれば、酸化安定性が向上する効果がある。

また、潤滑油基油は、組成物全量基準で、70 質量% 以上含むことが好ましく、80 質量% 以上含むことがより好ましい。

[0016] [潤滑油添加剤]

本発明の潤滑油組成物においては、潤滑油添加剤の (A) 成分として、有機ジチオリン酸亜鉛を用いる。該有機ジチオリン酸亜鉛としては、通常下記の一般式 (1)

[0017] [化1]



[0018] で表わされるジチオリン酸亜鉛を用いることができる。

一般式 (1) 中の R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 24 の炭化水素基を示す。これら炭化水素基としては、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のいずれかである。

前記(A)成分のジチオリン酸亜鉛の含有量は、組成物全量基準におけるリン濃度換算で0.005質量%以上0.12質量%以下であることを要する。0.005質量%未満では、十分な摩擦低減効果や摩耗低減効果が得られない恐れがあり、0.12質量%を超えても、それに見合う効果の著しい向上が期待できない。このようなことから、(A)成分の含有量は、組成物全量基準におけるリン濃度換算で0.01質量%以上0.11質量%以下であることが好ましく、0.02質量%以上0.10質量%以下であることがより好ましい。

[0019] 本発明における前記(A)成分のジチオリン酸亜鉛は、第1級ジアルキルジチオリン酸亜鉛を、組成物全量基準におけるリン濃度換算で0.005質量%以上0.05質量%以下を含むことを要する。第1級ジアルキルジチオリン酸亜鉛は、組成物全量基準におけるリン濃度換算で0.007質量%以上0.05質量%以下を含むことが好ましく、0.01質量%以上0.05質量%以下を含むことがより好ましい。

潤滑油中に、(A)成分として、前記特定量の第1級ジアルキルジチオリン酸亜鉛を含むジチオリン酸亜鉛が存在することによって、後述する(B)成分のアミン系摩擦低減剤の存在下で、低摩擦摺動材料を有するに摺動面における摩擦低減効果を著しく高めることができる。また、同時に低摩擦摺動材料を有していない摺動面における耐摩耗性をも高めることができる。

[0020] 本発明においては、(B)成分として、アミン系摩擦低減剤を用いる。

アミン系摩擦低減剤としては、脂肪族モノアミン又はそのアルキレンオキシド付加物、アルカノールアミン、脂肪族ポリアミン、イミダゾリン化合物等を例示できる。

脂肪族モノアミンとしては、炭素数6～30、好ましくは12～24、より好ましくは16～22の脂肪族モノアミンが用いられ、このような脂肪族

モノアミンは、直鎖状であっても分岐鎖を有するものであってもよく、飽和のものでも不飽和のものでもよい。このような脂肪族モノアミンの具体例としては、例えば、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ヘプタデシルアミン、ステアリルアミン、イソステアリルアミン、ノナデシルアミン、イコシルアミン、ヘンイコシルアミン、ドコシルアミン、トリコシルアミン、テトラコシルアミン、11-エチルトリコシルアミン、ペンタコシルアミン、ヘキサコシルアミン、ヘプタコシルアミン、オクタコシルアミン、ノナコシルアミン、トリアコンチルアミン、ヘキセニルアミン、ヘプテニルアミン、オクテニルアミン、ノネニルアミン、デセニルアミン、ウンデセニルアミン、ドデセニルアミン、トリデセニルアミン、テトラデセニルアミン、ペンタデセニルアミン、ヘキサデセニルアミン、ヘプタデセニルアミン、オクタデセニルアミン、ノナデセニルアミン、イコセニルアミン、ヘンイコセニルアミン、ドコセニルアミン、トリコセニルアミン、テトラコセニルアミン、ペンタコセニルアミン、ヘキサコセニルアミン、ヘプタコセニルアミン、オクタコセニルアミン、ノナコセニルアミン及びトリアコンテニルアミン等が挙げられる。

[0021] 脂肪族モノアミンのアルキレンオキシド付加物としては、前記脂肪族モノアミンの炭素数2~3のアルキレンオキシド付加物が好ましい。このような脂肪族モノアミンのアルキレンオキシド付加物の具体例としては、ヘキシルモノエタノールアミン、ヘプチルモノエタノールアミン、オクチルモノエタノールアミン、2-エチルヘキシルモノエタノールアミン、ノニルモノエタノールアミン、デシルモノエタノールアミン、ウンデシルモノエタノールアミン、ドデシルモノエタノールアミン、トリデシルモノエタノールアミン、テトラデシルモノエタノールアミン、ペンタデシルモノエタノールアミン、ヘキサデシルモノエタノールアミン、ヘプタデシルモノエタノールアミン、オクタデシルモノエタノールアミン、2-ヘプチルウンデシルモノエタノール

アミン、ノナデシルモノエタノールアミン、イコシルモノエタノールアミン、ヘンイコシルモノエタノールアミン、ドコシルモノエタノールアミン、トリコシルモノエタノールアミン、テトラコシルモノエタノールアミン、11-エチルトリコシルモノエタノールアミン、ペンタコシルモノエタノールアミン、ヘキサコシルモノエタノールアミン、ヘプタコシルモノエタノールアミン、オクタコシルモノエタノールアミン、ノナコシルモノエタノールアミン、トリアコンチルモノエタノールアミン、ヘキセニルモノエタノールアミン、ヘプテニルモノエタノールアミン、オクテニルモノエタノールアミン、ノネニルモノエタノールアミン、デセニルモノエタノールアミン、ウンデセニルモノエタノールアミン、ドデセニルモノエタノールアミン、トリデセニルモノエタノールアミン、テトラデセニルモノエタノールアミン、ペンタデセニルモノエタノールアミン、ヘキサデセニルモノエタノールアミン、ヘプタデセニルモノエタノールアミン、オクタデセニルモノエタノールアミン、ノナデセニルモノエタノールアミン、イコセニルモノエタノールアミン、ヘンイコセニルモノエタノールアミン、ドコセニルモノエタノールアミン、トリコセニルモノエタノールアミン、テトラコセニルモノエタノールアミン、ペンタコセニルモノエタノールアミン、ヘキサコセニルモノエタノールアミン、ヘプタコセニルモノエタノールアミン、オクタコセニルモノエタノールアミン、ノナコセニルモノエタノールアミン及びトリアコンテニルモノエタノールアミン等の脂肪族モノエタノールアミン；

[0022] ヘキシルジエタノールアミン、ヘプチルジエタノールアミン、オクチルジエタノールアミン、2-エチルヘキシルジエタノールアミン、ノニルジエタノールアミン、デシルジエタノールアミン、ウンデシルジエタノールアミン、ドデシルジエタノールアミン、トリデシルジエタノールアミン、テトラデシルジエタノールアミン、ペンタデシルジエタノールアミン、ヘキサデシルジエタノールアミン、ヘプタデシルジエタノールアミン、オクタデシルジエタノールアミン、オクタデセニルジエタノールアミン、2-ヘプチルウンデシルジエタノールアミン、ノナデシルジエタノールアミン、イコシルジエタ

ノールアミン、ヘンイコシルジエタノールアミン、ドコシルジエタノールアミン、ドコセニルジエタノールアミン、トリコシルジエタノールアミン、テトラコシルジエタノールアミン、11-エチルトリコシルジエタノールアミン、ペンタコシルジエタノールアミン、ヘキサコシルジエタノールアミン、ヘプタコシルジエタノールアミン、オクタコシルジエタノールアミン、ノナコシルジエタノールアミン、トリアコンチルジエタノールアミン、ヘキセニルジエタノールアミン、ヘプテニルジエタノールアミン、オクテニルジエタノールアミン、ノネニルジエタノールアミン、デセニルジエタノールアミン、ウンデセニルジエタノールアミン、ドデセニルジエタノールアミン、トリデセニルジエタノールアミン、テトラデセニルジエタノールアミン、ペンタデセニルジエタノールアミン、ヘキサデセニルジエタノールアミン、ヘプタデセニルジエタノールアミン、cis-9-オクタデセニルジエタノールアミン等のオクタデセニルジエタノールアミン、ノナデセニルジエタノールアミン、イコセニルジエタノールアミン、ヘンイコセニルジエタノールアミン、cis-13-ドコセニルジエタノールアミン等のドコセニルジエタノールアミン、トリコセニルジエタノールアミン、テトラコセニルジエタノールアミン、ペンタコセニルジエタノールアミン、ヘキサコセニルジエタノールアミン、ヘプタコセニルジエタノールアミン、オクタコセニルジエタノールアミン、ノナコセニルジエタノールアミン及びトリアコンテニルジエタノールアミン等の脂肪族ジエタノールアミン；

[0023] ヘキシルモノプロパノールアミン、ヘプチルモノプロパノールアミン、オクチルモノエプロパノールアミン、2-エチルヘキシルモノプロパノールアミン、ノニルモノプロパノールアミン、デシルモノプロパノールアミン、ウンデシルモノプロパノールアミン、ドデシルモノプロパノールアミン、トリデシルモノプロパノールアミン、テトラデシルモノプロパノールアミン、ペンタデシルモノプロパノールアミン、ヘキサデシルモノプロパノールアミン、ヘプタデシルモノプロパノールアミン、オクタデシルモノプロパノールアミン、2-ヘプチルウンデシルモノプロパノールアミン、ノナデシルモノプロ

ロパノールアミン、イコシルモノプロパノールアミン、ヘンイコシルモノプロパノールアミン、ドコシルモノプロパノールアミン、トリコシルモノプロパノールアミン、テトラコシルモノプロパノールアミン、11-エチルトリコシルモノプロパノールアミン、ペンタコシルモノプロパノールアミン、ヘキサコシルモノプロパノールアミン、ヘプタコシルモノプロパノールアミン、オクタコシルモノプロパノールアミン、ノナコシルモノプロパノールアミン、トリアコンチルモノプロパノールアミン、ヘキセニルモノプロパノールアミン、ヘプテニルモノプロパノールアミン、オクテニルモノプロパノールアミン、ノネニルモノプロパノールアミン、デセニルモノプロパノールアミン、ウンデセニルモノプロパノールアミン、ドデセニルモノプロパノールアミン、トリデセニルモノプロパノールアミン、テトラデセニルモノプロパノールアミン、ペンタデセニルモノプロパノールアミン、ヘキサデセニルモノプロパノールアミン、ヘプタデセニルモノプロパノールアミン、オクタデセニルモノプロパノールアミン、ノナデセニルモノプロパノールアミン、イコセニルモノプロパノールアミン、ヘンイコセニルモノプロパノールアミン、ドコセニルモノプロパノールアミン、トリコセニルモノプロパノールアミン、テトラコセニルモノプロパノールアミン、ペンタコセニルモノプロパノールアミン、ヘキサコセニルモノプロパノールアミン、ヘプタコセニルモノプロパノールアミン、オクタコセニルモノプロパノールアミン、ノナコセニルモノプロパノールアミン及びトリアコンテニルモノプロパノールアミン等の脂肪族モノプロパノールアミン；

[0024] ヘキシルジプロパノールアミン、ヘプチルジプロパノールアミン、オクチルジプロパノールアミン、2-エチルヘキシルジプロパノールアミン、ノニルジプロパノールアミン、デシルジプロパノールアミン、ウンデシルジプロパノールアミン、ドデシルジプロパノールアミン、トリデシルジプロパノールアミン、テトラデシルジプロパノールアミン、ペンタデシルジプロパノールアミン、ヘキサデシルジプロパノールアミン、ヘプタデシルジプロパノールアミン、オクタデシルジプロパノールアミン、2-ヘプチルウンデシルジ

プロパノールアミン、ノナデシルジプロパノールアミン、イコシルジプロパノールアミン、ヘンイコシルジプロパノールアミン、ドコシルジプロパノールアミン、トリコシルジプロパノールアミン、テトラコシルジプロパノールアミン、11-エチルトリコシルジプロパノールアミン、ペンタコシルジプロパノールアミン、ヘキサコシルジプロパノールアミン、ヘプタコシルジプロパノールアミン、オクタコシルジプロパノールアミン、ノナコシルジプロパノールアミン、トリアコンチルジプロパノールアミン、ヘキセニルジプロパノールアミン、ヘプテニルジプロパノールアミン、オクテニルジプロパノールアミン、ノネニルジプロパノールアミン、デセニルジプロパノールアミン、ウンデセニルジプロパノールアミン、ドデセニルジプロパノールアミン、トリデセニルジプロパノールアミン、テトラデセニルジプロパノールアミン、ペンタデセニルジプロパノールアミン、ヘキサデセニルジプロパノールアミン、ヘプタデセニルジプロパノールアミン、オクタデセニルジプロパノールアミン、ノナデセニルジプロパノールアミン、イコセニルジプロパノールアミン、ヘンイコセニルジプロパノールアミン、ドコセニルジプロパノールアミン、トリコセニルジプロパノールアミン、テトラコセニルジプロパノールアミン、ペンタコセニルジプロパノールアミン、ヘキサコセニルジプロパノールアミン、ヘプタコセニルジプロパノールアミン、オクタコセニルジプロパノールアミン、ノナコセニルジプロパノールアミン及びトリアコンテニルジプロパノールアミン等の脂肪族ジプロパノールアミン、等が挙げられる。

[0025] アルカノールアミンとしては、2-ヒドロキシ脂肪族モノアミン（脂肪族モノアミンは、炭素数6~30、好ましくは12~24、より好ましくは16~22の脂肪族モノアミンである）が好ましい。このようなアルカノールアミンの具体例として、2-ヒドロキシヘキシルアミン、2-ヒドロキシヘプチルアミン、2-ヒドロキシオクチルアミン、2-ヒドロキシノニルアミン、2-ヒドロキシデシルアミン、2-ヒドロキシウンデシルアミン、2-ヒドロキシドデシルアミン、2-ヒドロキシトリデシルアミン、2-ヒドロ

キシテトラデシルアミン、2-ヒドロキシペンタデシルアミン、2-ヒドロキシヘキサデシルアミン、2-ヒドロキシヘプタデシルアミン、2-ヒドロキシオクタデシルアミン、2-ヒドロキシヘプチルウンデシルアミン、2-ヒドロキシノナデシルアミン、2-ヒドロキシイコシルアミン、2-ヒドロキシヘンイコシルアミン、2-ヒドロキシドコシルアミン、2-ヒドロキシトリコシルアミン、2-テトラコシルアミン、11-エチル-2-ヒドロキシトリコシルアミン、2-ヒドロキシペンタコシルアミン、2-ヒドロキシヘキサコシルアミン、2-ヒドロキシヘプタコシルアミン、2-ヒドロキシオクタコシルアミン、2-ヒドロキシノナコシルアミン、2-ヒドロキシトリアコンチルアミン、2-ヒドロキシヘキセニルアミン、2-ヒドロキシヘプテニルアミン、2-ヒドロキシオクテニルアミン、2-ヒドロキシノネニルアミン、2-ヒドロキシデセニルアミン、2-ヒドロキシウンデセニルアミン、2-ヒドロキシドデセニルアミン、2-ヒドロキシトリデセニルアミン、2-ヒドロキシテトラデセニルアミン、2-ヒドロキシペンタデセニルアミン、2-ヒドロキシヘキサデセニルアミン、2-ヒドロキシヘプタデセニルアミン、2-ヒドロキシオクタデセニルアミン、2-ヒドロキシノナデセニルアミン、2-ヒドロキシイコセニルアミン、2-ヒドロキシヘンイコセニルアミン、2-ヒドロキシドコセニルアミン、2-ヒドロキシトリコセニルアミン、2-ヒドロキシテトラコセニルアミン、2-ヒドロキシペンタコセニルアミン、2-ヒドロキシヘキサコセニルアミン、2-ヒドロキシヘプタコセニルアミン、2-ヒドロキシオクタコセニルアミン、2-ヒドロキシノナコセニルアミン及び2-ヒドロキシトリアコンテニルアミン等が挙げられる。

[0026] 脂肪族ポリアミンとしては、総炭素数6~30、好ましくは12~24、より好ましくは16~20の脂肪族ポリアミンが挙げられる。このような脂肪族ポリアミンの具体例として、ヘキサメチレンジアミン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,9-ジアミノノナン、1,10-ジアミノデカン、1,11-ジアミノウンデカン、1,12-ジアミノ

ドデカン、1、13-ジアミノトリデカン、1、14-ジアミノテトラデカン、1、15-ジアミノペンタデカン、1、16-ジアミノヘキサデカン、1、17-ジアミノヘプタデカン、1、18-ジアミノオクタデカン、1、19-ジアミノノナデカン、1、20-ジアミノイコサン、1、21-ジアミノヘンイコサン、1、22-ジアミノドコサン、1、23-ジアミノトリコサン、1、24-ジアミノテトラコサン、1、25-ジアミノペンタコサン、1、26-ジアミノヘキサコサン、1、27-ジアミノヘプタコサン、1、28-ジアミノオクタコサン、1、29-ジアミノノナコサン、1、30-ジアミノトリアコンタン、ヘキセニルジアミン、ヘプテニルジアミン、オクテニルジアミン、ノネニルジアミン、デセニルジアミン、ウンデセニルジアミン、ドデセニルジアミン、トリデセニルジアミン、テトラデセニルジアミン、ペンタデセニルジアミン、ヘキサデセニルジアミン、ヘプタデセニルジアミン、オクタデセニルジアミン、ノナデセニルジアミン、イコセニルジアミン、ヘンイコセニルジアミン、ドコセニルジアミン、トリコセニルジアミン、テトラコセニルジアミン、ペンタコセニルジアミン、ヘキサコセニルジアミン、ヘプタコセニルジアミン、オクタコセニルジアミン、ノナコセニルジアミン、トリアコンテニルジアミン、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、ジ（メチルエチレン）トリアミン、ジブチレントリアミン、トリブチレントトラミン、ペンタペンチレンヘキサミン、トリス（2-アミノエチル）アミン等が挙げられる。

[0027] 上記アミン系摩擦低減剤の中でも、摩擦低減効果の点で、炭素数12~24、さらには16~20の飽和又は不飽和の直鎖状もしくは分岐鎖を有する脂肪族炭化水素基を有する1級アミンの炭素数2もしくは3のアルキレンオキシド付加物が好ましい。

(B) 成分としてのアミン系摩擦低減剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組合わせて用いてもよい。

本発明における(B)成分の含有量は、組成物全量基準で0.05質量%以上5質量%以下であり、より好ましくは0.1質量%以上3質量%以下で

ある。(B)成分の含有量が0.05質量%未満では摩擦低減効果が不十分になる場合があり、一方、5質量%を越えても含有量の増大に見合う効果の著しい向上は期待できない。

[0028] 本発明は、(C)成分として、アルカリ土類金属サリシレート系清浄剤及び／又はアルカリ土類金属スルフォネート系清浄剤を含有する。

アルカリ土類金属サリシレートは、アルキル(通常、炭素数4~30アルキル基)サリチル酸のアルカリ土類金属塩であり、アルカリ土類金属塩としては、マグネシウム塩やカルシウム塩が好ましく、特にカルシウム塩が好ましく用いられる。

また、アルカリ土類金属スルフォネートは、分子量300以上1,500以下、好ましくは400以上700以下のアルキル芳香族化合物をスルホン化することによって得られるアルキル芳香族スルホン酸のアルカリ土類金属塩が用いられる。

[0029] 前記金属系清浄剤として、中性塩、塩基性塩、及び過塩基性塩のいずれであってもよく、通常、全塩基価が10mg KOH/g以上500mg KOH/g以下、好ましくは15mg KOH/g以上450mg KOH/g以下、より好ましくは15mg KOH/g以上400mg KOH/g以下の金属系清浄剤の中から選ばれる1種又は2種以上を併用して用いることができる。

特に過塩基性アルキルサリチレートの1種以上と中性スルフォネートの1種以上とを組合わせて用いることにより、清浄性と耐摩耗性をともに高めることができる。例えば、全塩基価が150mg KOH/g以上400mg KOH/g以下、より好ましくは、180mg KOH/g以上350mg KOH/g以下のアルキルサリチレートと全塩基価が0mg KOH/g以上100mg KOH/g以下、より好ましくは、10mg KOH/g以上70mg KOH/g以下のスルフォネートとを組合わせて用いることが好ましい。この場合、過塩基性アルキルサリチレートと中性スルフォネートの配合比(金属量換算:質量比)が1:0.02~0.5であることが好ましく、1:0.05~0.3であることがより好ましい。

なお、ここでいう全塩基価とは、JIS K 2501「石油製品及び潤滑油—中和価試験方法」の7. に準拠して測定される電位差滴定法（塩基価・過塩素酸法）による全塩基価を意味する。

[0030] なお、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、一般的に、その金属含有量が1.0質量%以上2.0質量%以下、好ましくは2.0質量%以上1.6質量%以下のものを用いるのが望ましい。

上記（C）成分の金属系清浄剤の含有量は、潤滑油組成物全量基準で、アルカリ土類金属濃度換算で0.05質量%以上0.5質量%以下、好ましくは、0.1質量%以上0.3質量%以下であり、さらに好ましくは0.15質量%以上0.25質量%未満である。

（C）成分の含有量が、0.05質量%未満では、清浄性が不十分になることがあり、0.5質量%を越えると、場合によっては摩擦係数の低減効果が不十分になる恐れがある。

[0031] 本発明の潤滑油組成物は本発明の効果を損なわない限りにおいて、（A）、（B）、（C）各成分以外の従来公知の添加剤を配合しても良く、例えば、金属系清浄剤、無灰系分散剤、摩擦低減剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、酸化防止剤、防錆剤等が挙げられる。

金属系清浄剤としては、アルカリ土類金属フェネートが挙げられる。

無灰系分散剤としては、例えばコハク酸イミド類、ホウ素含有コハク酸イミド類、ベンジルアミン類、ホウ素含有ベンジルアミン類、コハク酸エステル類、脂肪酸あるいはコハク酸で代表される一価又は二価のカルボン酸のアミド類などが挙げられる。これらの中で、摩擦低減化の観点から、ホウ素を含有しないコハク酸イミド類が好ましい。

摩擦低減剤としては、脂肪酸エステル系、脂肪族アミン系、高級アルコール系などの無灰摩擦低減剤が挙げられる。

粘度指数向上剤としては、具体的には、各種メタクリル酸エステル又はこれらの任意の組合せに係る共重合体やその水素化物等のいわゆる非分散型粘

度指数向上剤、及び更に窒素化合物を含む各種メタクリル酸エステルを共重合させたいわゆる分散型粘度指数向上剤等が例示できる。また、非分散型又は分散型エチレン- α -オレフィン共重合体 (α -オレフィンとしては、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン等) 及びその水素化物、ポリイソブチレン及びその水素化物、スチレン-ジエン共重合体水素化物、スチレン-無水マレイン酸エステル共重合体、並びにポリアルキルスチレン等も例示できる。これら粘度指数向上剤の分子量は、せん断安定性を考慮して選定することが必要である。具体的には、粘度指数向上剤の数平均分子量は、例えば分散型及び非分散型ポリメタクリレートでは5000以上1000000以下、好ましくは100000以上800000以下がよく、ポリイソブチレン又はその水素化物では800以上5000以下、エチレン- α -オレフィン共重合体又はその水素化物では800以上300000以下、好ましくは10000以上200000以下がよい。また、かかる粘度指数向上剤は、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、通常その含有量は、潤滑油組成物全量に基づき0.1質量%以上40.0質量%以下程度である。

流動点降下剤としては、例えばポリメタクリレートなどが挙げられる。

[0032] 酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤やアミン系酸化防止剤が挙げられる。フェノール系酸化防止剤としては、例えば4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-ビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-ビス(2-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2,6-ジ-*t*-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-*t*

ーブチルー4ーメチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチルー4ーエチルフェノール、2, 4-ジメチルー6-*t*-ブチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-アミル-*p*-クレゾール、2, 6-ジ-*t*-ブチルー4ー(N, N'-ジメチルアミノメチルフェノール)、4, 4'-チオビス(2-メチルー6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチルー6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-チオビス(4-メチルー6-*t*-ブチルフェノール)、ビス(3-メチルー4-ヒドロキシー5-*t*-ブチルベンジル)スルフィド、ビス(3, 5-ジ-*t*-ブチルー4-ヒドロキシベンジル)スルフィド、*n*-オクタデシルー3-(4-ヒドロキシー3, 5-ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオネート、2, 2'-チオ[ジエチルービスー3-(3, 5-ジ-*t*-ブチルー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及びエステル基含有フェノール系のものが好適である。

[0033] 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、テトラノ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、及びナフチルアミン系のもの、具体的には α -ナフチルアミン、フェニル- α -ナフチルアミン、さらにはブチルフェニル- α -ナフチルアミン、ペンチルフェニル- α -ナフチルアミン、ヘキシルフェニル- α -ナフチルアミン、ヘプチルフェニル- 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アルキル置換フェニル- α -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及びナフチルアミン系のものが好適である。

防錆剤としては、アルキルベンゼンスルフォネート、ジノニルナフタレンスルフォネート、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。

[0034] 本発明の潤滑油組成物は、低摩擦摺動材料を有する摺動面に適用され、優れた低摩擦性と耐摩耗性を付与することができ、特に内燃機関に適用した場合には、省燃費効果を付与することができる。

前記の低摩擦摺動材料を有する摺動面としては、少なくとも一方の側に低摩擦摺動材料としてDLC材料を有するものが好ましい。この場合、他方の摺動面の材料については、例えば、DLC材料、鉄基材料あるいはアルミニウム合金材料などが挙げられる。つまり、2つの摺動面がともにDLC材料、一方の摺動面がDLC材料で他方の摺動面が鉄基材料、一方の摺動面がDLC材料で他方の摺動面がアルミニウム合金材料である場合が例示できる。

[0035] ここで、上記DLC材料は、表面にDLC膜を有するものである。該膜を構成するDLCは、炭素元素を主として構成された非晶質であり、炭素同士の結合形態としてダイヤモンド構造 (SP^3 結合) とグラファイト結合 (SP^2 結合) を含んでいる。

具体的には、炭素元素だけから成る $a-C$ (アモルファスカーボン)、水素を含有する $a-C:H$ (水素アモルファスカーボン)、及びケイ素 (Si) やチタン (Ti)、モリブデン (Mo) 等の金属元素を一部に含む $MeDLC$ (metal doped DLC) が挙げられる。

これらの中でも、 $a-C:H$ (水素アモルファスカーボン)、中でも、水素を5atom%以上50atom%以下含有する $a-C:H$ が好ましい。

さらに、DLCは、X線散乱スペクトルにおいてグラファイト結晶ピークを有するDLCが好ましい。

このようなグラファイト結晶ピークを有するDLCは、陰極PIG (Penning Ionization Gauge) プラズマCVD法により高密度プラズマ雰囲気下で形成することができる。

[0036] 一方、鉄基材料としては、例えば浸炭鋼SCM420やSCr420 (J

IS)などを挙げるができる。アルミニウム合金材料としては、ケイ素を4質量%以上20質量%以下及び銅を1.0質量%以上5.0質量%以下を含む亜共晶アルミニウム合金又は過共晶アルミニウム合金を用いることが好ましい。具体的にはAC2A、AC8A、ADC12、ADC14(JIS)などを挙げるができる。

また、前記DLC材料及び鉄基材料、あるいはDLC材料及びアルミニウム合金材料のそれぞれの表面粗さは、算術平均粗さRaで、0.1 μ m以下であることが摺動の安定性の面から好適である。0.1 μ m以下であると局部的なスカuffingが形成しにくく、摩擦係数の増大を抑制することができる。更に、上記DLC材料は、表面硬さが、マイクロビッカーズ硬さ(98mN荷重)でHv1000以上3500以下、厚さが0.3 μ m以上2.0 μ m以下であることが好ましい。

[0037] 一方、前記鉄基材料は、表面硬さがロックウェル硬さ(Cスケール)でHRC45以上60以下であることが好ましい。この場合は、カムフォロワー部材のように700MPa程度の高面圧下の摺動条件においても、膜の耐久性を維持できるので有効である。

また、前記アルミニウム合金材料は、表面硬さがブリネル硬さHB80以上130以下であることが好ましい。

DLC材料の表面硬さ及び厚さが上記範囲にあると摩滅や剥離が抑制される。また、鉄基材料の表面硬さがHRC45以上であると、高面圧下で座屈し剥離するのを抑制することができる。一方、アルミニウム合金材料の表面硬さが上記範囲にあれば、アルミニウム合金の摩耗が抑制される。

[0038] 本発明の潤滑油組成物が適用される摺動部については、二つの金属表面が接触し、かつ少なくとも一方が低摩擦摺動材料を有する表面であればよく、特に制限はないが、例えば内燃機関の摺動部を好ましく挙げるができる。この場合は、従来に比べて極めて優れた低摩擦特性が得られ、省燃費効果が発揮されるので有効である。例えば、DLC部材としては、鉄鋼材料の基板にDLCをコーティングした円板状のシムやリフター冠面などが挙げられ

、鉄基部材としては、低合金チルド鋳鉄、浸炭鋼又は調質炭素鋼、及びこれらの任意の組合せに係る材料を用いたカムロブなどが挙げられる。

[0039] 2. 摺動機構

本発明の摺動機構は、相互に摺動する2つの摺動材料の摺動面間に、上記の潤滑油組成物を介在させた摺動機構であって、2つの摺動材料の少なくとも一方の摺動面に、水素を5 a t o m %以上5 0 a t o m %以下含有するD L C皮膜が形成されている摺動機構である。

前記D L C皮膜は、X線散乱スペクトルにおいてグラファイト結晶ピークを有するD L C皮膜であることがより好ましい。

[0040] 前記D L C皮膜を、D L C皮膜がX線散乱スペクトルにおいてグラファイト結晶ピークを有するD L C皮膜である場合について、図を用いて説明する。

図1は、本発明の一実施の形態に係る摺動機構のD L C皮膜を有す摺動部材の構造を模式的に示す断面図であり、図2は、本発明の他の実施の形態に係る摺動機構のD L C皮膜を有す摺動部材の構造を模式的に示す断面図である。

図1、図2において、1は摺動材料の基材、3はD L C皮膜であり、4はグラファイト結晶である。摺動材料の基材1とD L C皮膜3との間には密着層としての中間層2が設けられている。

基材1と中間層2との間には、図2に示すように、第2の中間層として下地層21を設けても良い。下地層21を設けることにより、基材1と中間層2との密着性をさらに向上させることができる。

[0041] このようなグラファイト結晶のピークを有するD L C皮膜は、陰極P I G (Penning Ionization Gauge) プラズマCVD法により高密度プラズマ雰囲気下で形成することができる。

具体的には、例えば、陰極P I Gにて発生させたプラズマがコイルで形成された磁場に閉じ込められることにより高密度化され、原料ガスを高い効率で活性な原子、分子、イオンに分解する。さらに、高活性な原料ガス成分を

堆積させながら、直流パルスを基材に印加することによって高エネルギーイオンを照射することができる。これによって、摺動特性に優れたDLC皮膜を効率的に形成することが出来る。形成方法の詳細は、特願2008-335718に記載されている方法が好ましい。

[0042] 図3は、前記陰極PIGプラズマCVD装置一例の概略を示す図である。

図3において、40はチャンバー、41は基材、42はホルダー、43はプラズマ源、44は電極、45はコイル、46はカソード、47はガス導入口、48はガス排出口、49はバイアス電源である。そして、50はチャンバー40内に形成されたプラズマである。

上記装置を用いて、以下のようにしてDLC皮膜を形成することができる。

最初に、基材41をホルダー42に支持させてチャンバー40内に配置する。次いで、ガス導入口47よりArガスを注入すると共に、プラズマ源43、電極44、コイル45を用いて、プラズマ50を発生、安定させる。プラズマ中にて分解されたArガスをバイアス電源49にて基材41へ引きつけ、表面エッチングを行う。その後、金属よりなるカソード46、Arガスを用いて下地層である金属層を形成する。さらに、高密度プラズマ雰囲気下でガス導入口47より注入された原料ガスを分解、反応させることにより、DLC皮膜中にグラファイト結晶を生成させる。所定の厚さのDLC皮膜となるまでそのまま維持する。このとき、グラファイト結晶の結晶径は、15nm以上100nm以下となるように制御する。

[0043] 上記陰極PIGプラズマCVD装置においては、プラズマ特性やガス種等を変更することにより、得られるDLC皮膜の特性を変更することが可能であり、前記したグラファイト結晶の結晶径の他に、グラファイト結晶の量、DLC皮膜の硬度や表面粗さ等を適正化することにより、摺動性および耐久性を向上させることができる。

[0044] 形成されたDLC皮膜内におけるグラファイト結晶の存在の確認および結晶径の確認は、以下に示すX線回折測定を用いて行うことが好ましい。

通常、結晶材料のX線回折スペクトルには、個々の格子面に対応した鋭い回折ピークが複数本存在し、これらを照合して結晶構造が確定されるのが一般的である。これに対し、本発明の好ましいDLC皮膜の場合、非晶質に特有のハローパターンと呼ばれるブロードな散乱ピークに混じって、グラファイト結晶の回折ピークが存在する。

[0045] 図4は、グラファイト結晶を含有するDLC皮膜について下記の条件でX線回折スペクトルを実測したものである。

測定条件

X線源：放射光源、

X線エネルギー：15keV、

入射スリット幅：0.1mm、

検出器：シンチレーションカウンタ（前段にソーラースリットを配置）、

散乱角 2θ の測定範囲：5～100°

測定ステップ：0.1°

積算時間：30秒／ステップ

なお、DLC皮膜試料は、基板から剥離し、ガラス細管（キャピラリ）に充填して測定した。

[0046] 図4に示すように、本発明において好ましいDLC皮膜は主成分が非晶質であるため、グラファイト結晶の回折ピーク強度は相対的に弱い場合がある。

この場合でも、分析化学で広く用いられている微分スペクトルを用いることで、主な結晶ピークの存在を確認することができる。図4において用いたのと同じDLC皮膜試料についての微分スペクトルを図5に示す。

[0047] 本実施の形態では、微分スペクトルにおいて認められるピークとして大きいものから順に10本を選び、その中でグラファイト結晶のピーク位置と一致するものが最低3本あれば、そのDLC皮膜はグラファイト結晶を含有していると規定した。この方法は、一般的な結晶材料のX線回折で用いられるHanawalt法、即ち、最も強度の大きい3本のピークを用いて回折図

形を特徴付ける方法に準拠している。

[0048] さらに、上記のような回折ピークの広がりから、グラファイト結晶の結晶径を推定することができる。具体的には、X線散乱スペクトルから非晶質によるハローパターンをバックグラウンドとして差し引き、グラファイト結晶ピークを抽出した後、式1で示すScherrerの式を適用することにより求めることができる。図4において用いたのと同じDLC皮膜試料についてグラファイト結晶ピークを抽出した結果を図6に示す。

$$D = (0.9 \times \lambda) / (\beta \times \cos \theta) \quad \dots \text{式1}$$

但し、D：結晶径（nm）

λ ：X線の波長（nm）

β ：結晶ピークの半価幅（ラジアン）

θ ：結晶ピークの位置

[0049] 得られたDLC皮膜は、前記した通り、炭素を主成分とする非晶質構造であり、炭素同士の結合形態がダイヤモンド構造（SP³構造）とグラファイト構造（SP²構造）の両方からなり、10atom%以上35atom%以下の水素を膜中に含有する。

[0050] このDLC皮膜は、一般に、鉄基材料やアルミニウム合金等に密着力よく形成することが困難であるため、前記したように密着層としての中間層を設ける。中間層としては、具体的には、例えば、Ti、Cr、W、Siより選択されたいずれかの金属の金属層、金属窒化層、金属炭化層のいずれか1層または2層以上からなる中間層が望ましい。中間層の総厚さは0.1 μ m以上3.5 μ m以下であることが望ましい。即ち、0.1 μ m以上であれば、中間層としての機能が担保できる可能性がある。一方、3.5 μ m以下であれば、中間層が低硬度であることを原因としたDLC皮膜の耐衝撃性や密着性の低下を防止できる。また、下地層としては、具体的には、例えば、Ti、Cr、W、Siより選択された金属膜が挙げられる。

[0051] 本発明に係る摺動機構は、上記した潤滑油と摺動部材により構成されている。上記したように、潤滑油と摺動部材のいずれも優れた低摩擦特性を有し

ているため、十分に低い摩擦係数を得ることができる。

[0052] 摺動部材では、互いに摺動する摺動面の少なくとも一方の面に上記のDLC皮膜を形成する。相手材の摺動面については特に限定されず、同様にDLC皮膜を形成してもよく、形成しなくてもよい。DLC皮膜を形成しない場合、相手材としては、上記した鉄基材料やアルミニウム合金材料等を挙げることができる。

実施例

[0053] 次に、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何ら限定されるものではない。

[0054] <実施例1～4及び比較例1～4>

第1表に示す組成を有する潤滑油組成物を調製し、以下に示す摩擦特性試験を行い、DLCコーティングしたプレートと鋼(SUJ-2)間の摩擦係数を求め、さらに耐摩耗試験を行って鋼-鋼の耐摩擦実験により、摩耗(摩耗痕径)を求めた。その結果を第1表に示す。

<摩擦特性試験>

試験装置： TE77往復動摩擦試験機

試験片： 試験球 SUJ-2ボール(直径10mm)

試験板 DLCコーティングしたプレート(母材：SUJ-2、58×38×4mm)

試験条件：荷重100N、温度100℃、振幅8mm、周波数10Hz

なお、DLCコーティングしたディスクは以下のものを用いた。

水素20atom%含有DLC(グラファイトの結晶粒20nm)

DLCコーティングにおける中間層は、Ti層からなっており、その総厚は3.0μmである。

<耐摩耗試験>

試験装置：シェル摩耗四球試験

試験片：試験球SUJ-2ボール(直径1/2インチ)

試験条件：荷重294N、温度80℃、回転数1200rpm、時間30分

[0055] [表1]

第 1 表

	実施例				比較例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
水素化精製基油	残部				残部			
摩擦低減剤 A	1.00	-	-	-	-	-	-	-
摩擦低減剤 B	-	1.00	-	-	-	-	-	-
摩擦低減剤 C	-	-	1.00	1.00	-	-	-	1.00
摩擦低減剤 D	-	-	-	-	-	0.70	-	-
摩擦低減剤 E	-	-	-	-	-	-	1.00	-
ジチオリン酸亜鉛 A	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	-
(P濃度換算配合量)	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.00
ジチオリン酸亜鉛 B	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	1.08
(P濃度換算配合量)	0.062	0.062	0.062	0.062	0.062	0.062	0.062	0.078
金属系清浄剤 A	2.30	2.30	2.30	2.30	2.30	2.30	2.30	2.88
(Ca濃度換算配合量)	0.182	0.182	0.182	0.182	0.182	0.182	0.182	0.228
金属系清浄剤 B	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.94
(Ca濃度換算配合量)	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018	0.023
コハク酸ビスイミド A	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
コハク酸モノイミドホウ素化合物 B	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
粘度指数向上剤	5.20	5.20	5.20	5.20	5.00	5.00	5.00	5.20
その他の添加剤	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
P含有量(質量%)	0.077	0.077	0.077	0.077	0.077	0.077	0.077	0.078
Ca含有量(質量%)	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.25
摩擦係数 (-)	0.062	0.062	0.063	0.064	0.076	0.076	0.072	0.070
摩耗直径 (mm)	0.31	-	0.32	0.34	0.43	0.29	-	-
組成物の性状								
評価結果								

配合組成 (質量%)

[0056] 潤滑油組成物の調製に用いた第1表の各成分は以下のとおりである。

- (1) 水素化精製基油、40℃動粘度18mm²/s、100℃動粘度4.1mm²/s、粘度指数131、%CAO.0、硫黄含有量10質量ppm未満
- (2) 摩擦低減剤A：cis-13-ドコセニルジエタノールアミン
- (3) 摩擦低減剤B：オクタデシルジエタノールアミン
- (4) 摩擦低減剤C：アルキルアミンエチレンオキサイド付加物：商品名「キクルーブFM832」（ADEKA Corporation製）
- (5) 摩擦低減剤D：硫化オキシモリブデンジチオカーバメート：商品名「サクラループ515」（ADEKA Corporation製）、モリブデン含有量10.0質量%、窒素含有量；1.6質量%、硫黄含有量11.5質量%
- (6) 摩擦低減剤E：モノグリセロールオレート、ジグリセロールオレート混合
- (7) ジチオリン酸亜鉛A：Zn含有量；8.9質量%、リン含有量；7.4質量%、第1級ジアルキルジチオリン酸亜鉛、
- (8) ジチオリン酸亜鉛B：Zn含有量；8.0質量%、リン含有量；7.2質量%、第2級ジアルキルジチオリン酸亜鉛、
- (9) 金属系清浄剤A：過塩基性カルシウムサリシレート、塩基価（過塩素酸法）226mg KOH/g、カルシウム含有量7.9質量%
- (10) 金属系清浄剤B：中性カルシウムスルホネート、塩基価（過塩素酸法）17mg KOH/g、カルシウム含有量2.4質量%
- (11) コハク酸ビスイミド：ポリブテニル基の数平均分子量2000、塩基価（過塩素酸法）11.9mg KOH/g、窒素含有量0.99質量%
- (12) コハク酸モノイミドホウ素化物：ポリブテニル基の数平均分子量1000、塩基価（過塩素酸法）25mg KOH/g、窒素含有量1.23質量%、ホウ素含有量1.3質量%
- (13) 粘度指数向上剤：ポリメタクリレート、質量平均分子量230,000

(14) その他の添加剤：酸化防止剤，流動点降下剤など

[0057] 第1表の結果から、本発明の潤滑油組成物である実施例1～4の組成物は、DLC（DLCコーティングしたプレート）－鋼間の摩擦係数が低く、かつ鋼－鋼間の摩擦における摩耗痕径が小さく、鋼－鋼間の耐摩耗性も良好であることが分かる。

一方、摩擦低減剤を含まない比較例1は、DLC（DLCコーティングしたプレート）－鋼間の摩擦係数が高く、鋼－鋼間の摩耗痕径が大きい。

また、摩擦低減剤として、モリブデン系摩擦低減剤やエステル系摩擦低減剤を用いた比較例2、3の組成物は、DLC－鋼間の摩擦係数が高く、本発明の目的を達成できない。

また、アミン系摩擦低減剤を配合するが、第1級ジアルキルジチオリン酸亜鉛を含まない比較例4の組成物もDLC－鋼間の摩擦係数が高い。

産業上の利用可能性

[0058] 本発明の潤滑油組成物は、DLC材料のような低摩擦摺動材料からなる摺動面に適用され、優れた低摩擦特性を付与することができ、特に内燃機関に適用した場合に、省燃費効果を付与することができる。また、このような潤滑油を介在させた本発明の摺動機構は、低摩擦性に優れている。

符号の説明

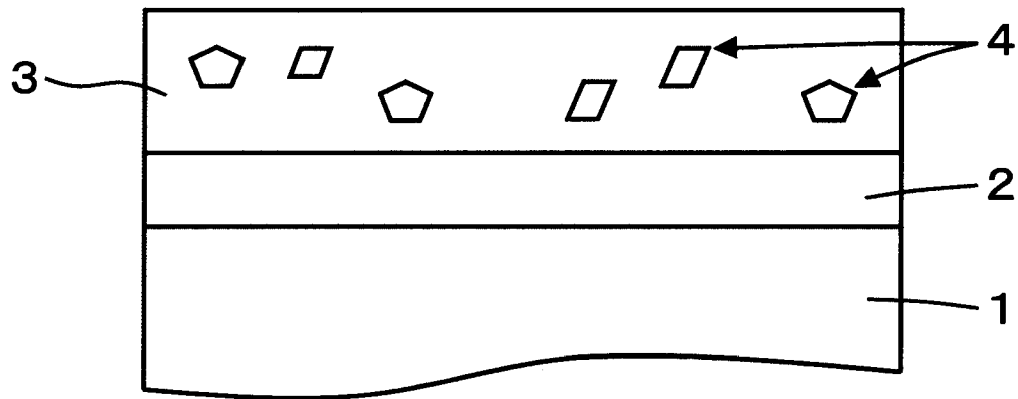
[0059]	1、4 1	基材
	2	中間層
	3	DLC皮膜
	4	グラファイト結晶
	2 1	下地層
	4 0	チャンバー
	4 2	ホルダー
	4 3	プラズマ源
	4 4	電極
	4 5	コイル

4 6	カソード
4 7	ガス導入口
4 8	ガス排出口
4 9	バイアス電源
5 0	プラズマ

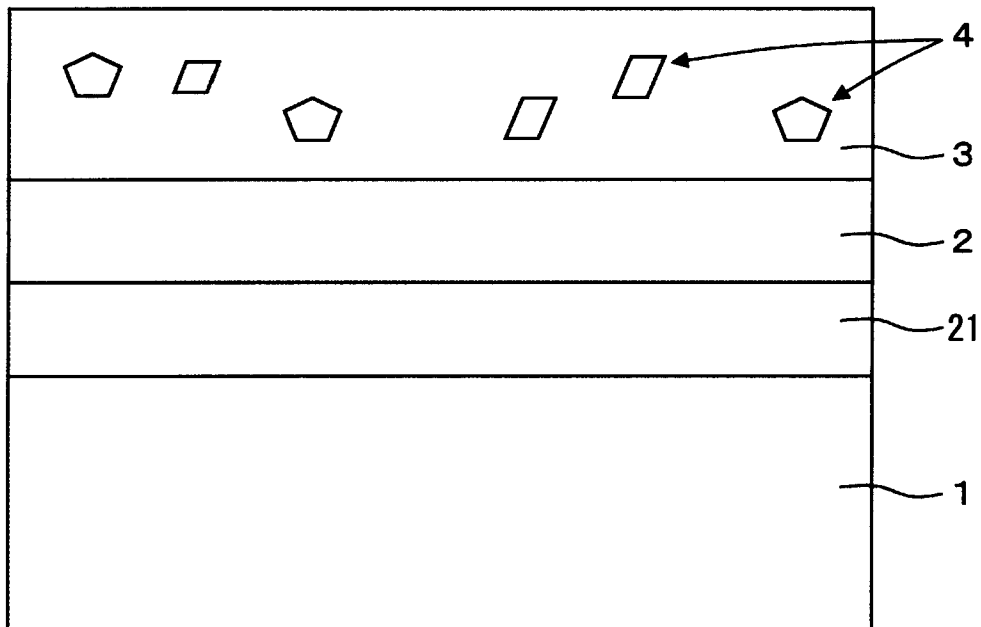
請求の範囲

- [請求項1] 潤滑油基油に、組成物全量基準で、(A) 有機ジチオリン酸亜鉛をリン濃度換算で0.005質量%以上0.12質量%以下、(B) アミン系摩擦低減剤を0.05質量%以上5質量%以下、並びに(C) アルカリ土類金属サリシレート系清浄剤及び／又はアルカリ土類金属スルフォネート系清浄剤をアルカリ土類金属濃度換算で0.05質量%以上0.5質量%以下を含有する低摩擦摺動材料に用いられる潤滑油組成物であって、前記(A)成分中に、組成物全量基準で、第1級ジアルキルジチオリン酸亜鉛をリン濃度換算で0.005質量%以上0.05質量%以下を含むことを特徴とする低摩擦摺動材料に用いられる潤滑油組成物。
- [請求項2] (B)成分のアミン系摩擦低減剤が、炭素数12～24の脂肪族炭化水素基を有する1級アミンの炭素数2もしくは3のアルキレンオキサイド付加物である請求項1に記載の潤滑油組成物。
- [請求項3] 低摩擦摺動材料がダイヤモンドライクカーボン(DLC)皮膜を有する材料である請求項1又は2に記載の潤滑油組成物。
- [請求項4] 相互に摺動する2つの摺動部材の摺動面に、請求項1～3のいずれかに記載の潤滑油組成物を介在させた摺動機構であって、2つの摺動部材のうち少なくとも一方の摺動面に、水素を5atom%以上50atom%以下含有するDLC皮膜が形成されている摺動機構。
- [請求項5] DLC皮膜が、X線散乱スペクトルにおいてグラファイト結晶ピークを有するDLC皮膜である請求項4に記載の摺動機構。
- [請求項6] DLC皮膜におけるグラファイト結晶の結晶径が、15nm以上100nm以下である請求項5に記載の摺動機構。
- [請求項7] DLC皮膜が、陰極PIGプラズマCVD法により、高密度プラズマ雰囲気下で形成されたものである請求項4～6のいずれかに記載の摺動機構。

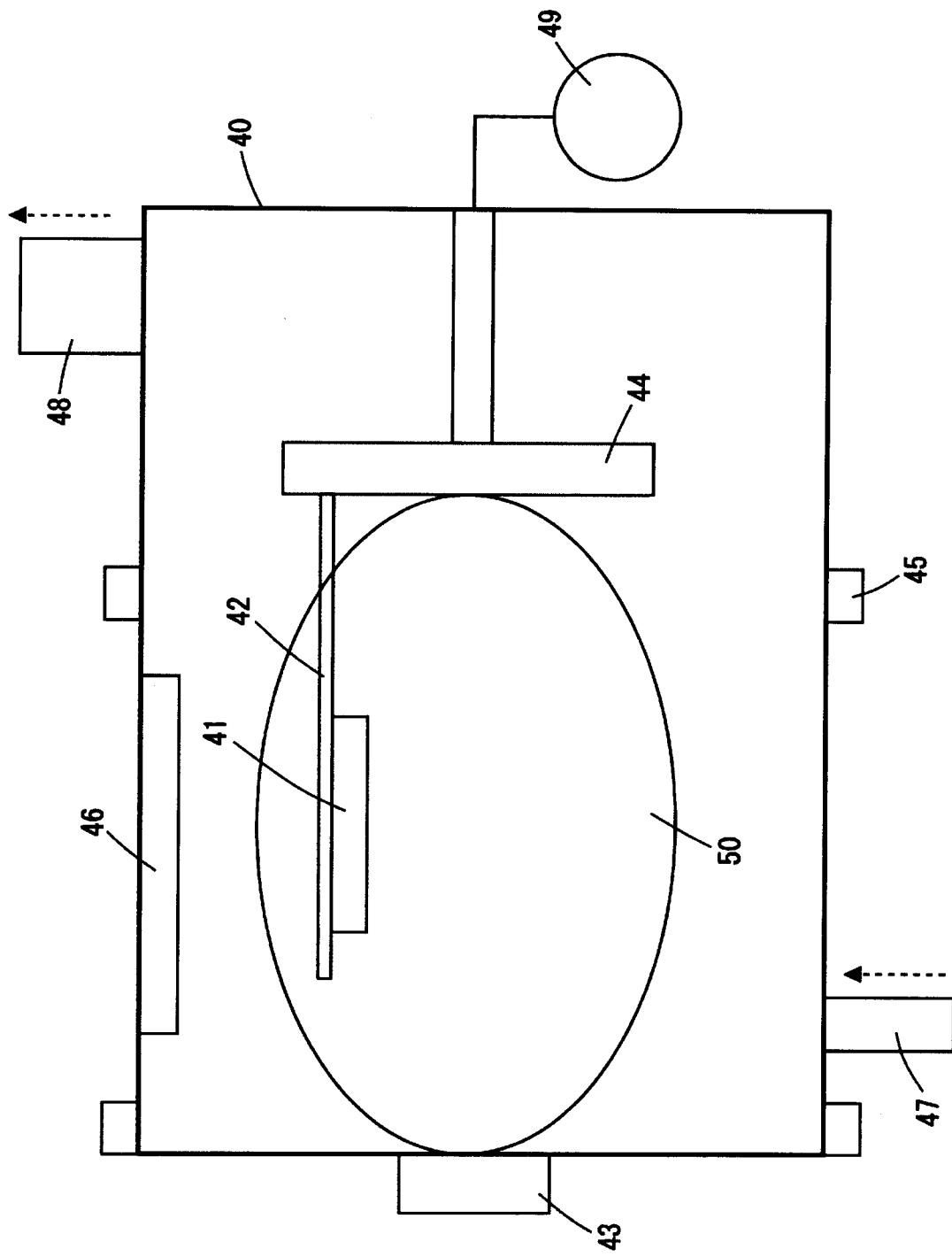
[図1]



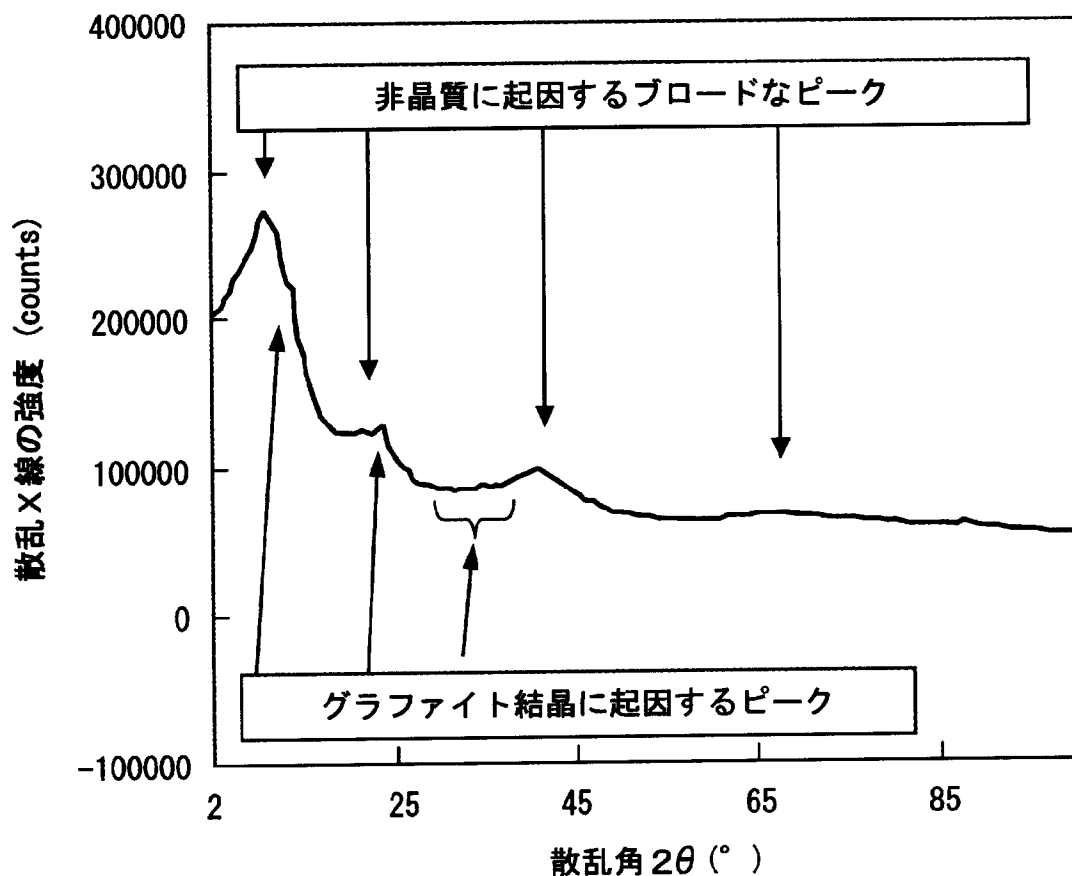
[図2]



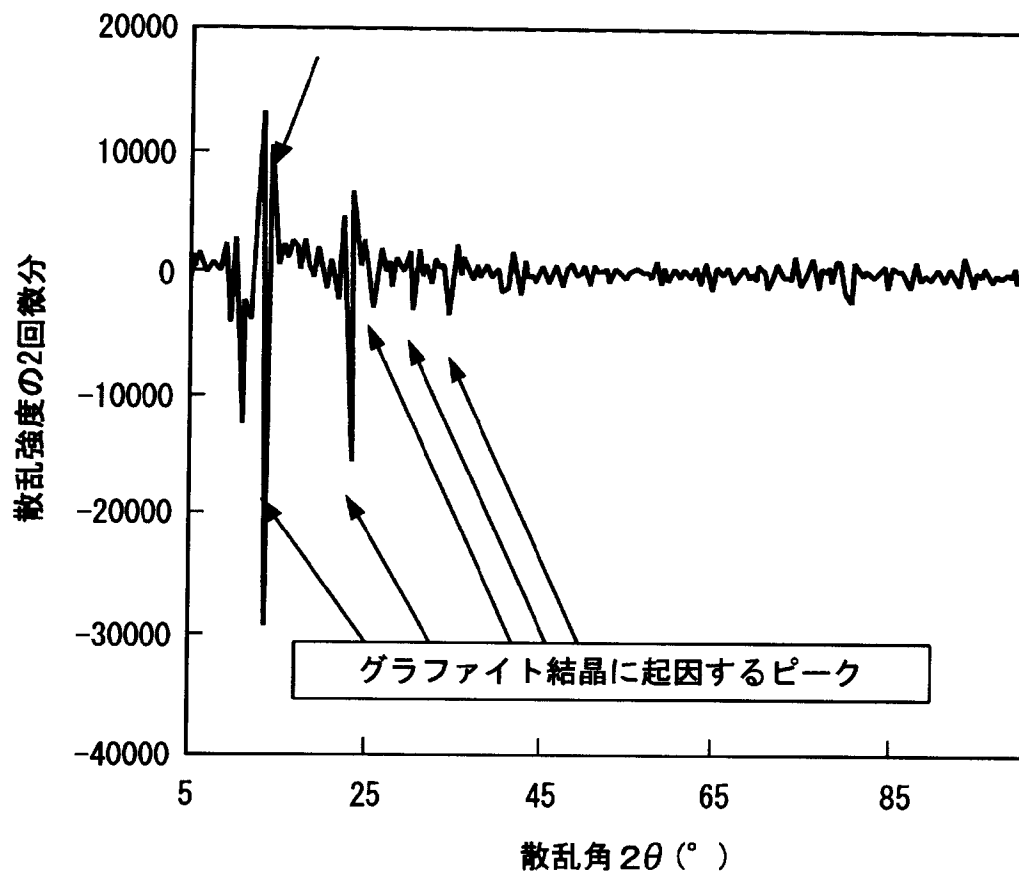
[図3]



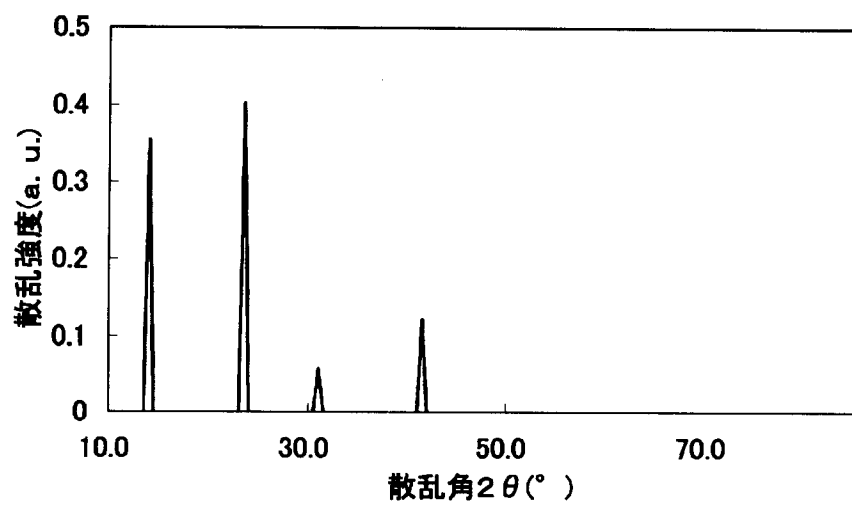
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/057749

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C10M141/10</i> (2006.01) i, <i>C10M163/00</i> (2006.01) i, <i>C10M129/54</i> (2006.01) n, <i>C10M133/04</i> (2006.01) n, <i>C10M133/08</i> (2006.01) n, <i>C10M135/10</i> (2006.01) n, <i>C10M137/10</i> (2006.01) n, <i>C10M159/22</i> (2006.01) n, <i>C10M159/24</i> (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.
X Y	JP 2008-231192 A (Nippon Oil Corp.), 02 October 2008 (02.10.2008), claims; paragraphs [0063], [0064]; examples (Family: none)	1,2 3-7
X Y	JP 2008-231191 A (Nippon Oil Corp.), 02 October 2008 (02.10.2008), claims; paragraphs [0064], [0065]; examples (Family: none)	1,2 3-7
X Y	JP 2008-231189 A (Nippon Oil Corp.), 02 October 2008 (02.10.2008), claims; paragraphs [0065], [0066]; examples & US 2008/0234153 A1	1,2 3-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 14 June, 2013 (14.06.13)		Date of mailing of the international search report 25 June, 2013 (25.06.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer Telephone No.
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/057749

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-156026 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd. et al.), 15 July 2010 (15.07.2010), claims; examples (Family: none)	1-7
Y	JP 2011-63654 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd. et al.), 31 March 2011 (31.03.2011), claims; examples & US 2012/0172266 A1 & EP 2479248 A1 & WO 2011/033953 A1 & CN 102597194 A & KR 10-2012-0080173 A	1-7
Y	JP 2005-60416 A (Nissan Motor Co., Ltd. et al.), 10 March 2005 (10.03.2005), claims; examples & US 2004/0092405 A1 & US 2005/0213854 A1 & US 2008/0167206 A1 & US 2011/0028361 A1 & EP 1418353 A2	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/057749

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

C10N10/04(2006.01)n, C10N30/06(2006.01)n, C10N40/25(2006.01)n

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

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C10M141/10(2006.01)i, C10M163/00(2006.01)i, C10M129/54(2006.01)n, C10M133/04(2006.01)n, C10M133/08(2006.01)n, C10M135/10(2006.01)n, C10M137/10(2006.01)n, C10M159/22(2006.01)n, C10M159/24(2006.01)n, C10N10/04(2006.01)n, C10N30/06(2006.01)n, C10N40/25(2006.01)n</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C10M101/00-177/00</p>														
<p>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</p> <p>日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013年</p>														
<p>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)</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X Y</td> <td>JP 2008-231192 A (新日本石油株式会社) 2008.10.02, 特許請求の範囲, 段落[0063], [0064], 実施例 (ファミリーなし)</td> <td>1, 2 3-7</td> </tr> <tr> <td>X Y</td> <td>JP 2008-231191 A (新日本石油株式会社) 2008.10.02, 特許請求の範囲, 段落[0064], [0065], 実施例 (ファミリーなし)</td> <td>1, 2 3-7</td> </tr> <tr> <td>X Y</td> <td>JP 2008-231189 A (新日本石油株式会社) 2008.10.02, 特許請求の範囲, 段落[0065], [0066], 実施例 & US 2008/0234153 A1</td> <td>1, 2 3-7</td> </tr> </tbody> </table>			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	X Y	JP 2008-231192 A (新日本石油株式会社) 2008.10.02, 特許請求の範囲, 段落[0063], [0064], 実施例 (ファミリーなし)	1, 2 3-7	X Y	JP 2008-231191 A (新日本石油株式会社) 2008.10.02, 特許請求の範囲, 段落[0064], [0065], 実施例 (ファミリーなし)	1, 2 3-7	X Y	JP 2008-231189 A (新日本石油株式会社) 2008.10.02, 特許請求の範囲, 段落[0065], [0066], 実施例 & US 2008/0234153 A1	1, 2 3-7
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												
X Y	JP 2008-231192 A (新日本石油株式会社) 2008.10.02, 特許請求の範囲, 段落[0063], [0064], 実施例 (ファミリーなし)	1, 2 3-7												
X Y	JP 2008-231191 A (新日本石油株式会社) 2008.10.02, 特許請求の範囲, 段落[0064], [0065], 実施例 (ファミリーなし)	1, 2 3-7												
X Y	JP 2008-231189 A (新日本石油株式会社) 2008.10.02, 特許請求の範囲, 段落[0065], [0066], 実施例 & US 2008/0234153 A1	1, 2 3-7												
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p>														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>14.06.2013</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>25.06.2013</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>坂井 哲也</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3483</p>	<p>4V 3553</p>												

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	JP 2010-156026 A (住友電気工業株式会社 外1名) 2010.07.15, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP 2011-63654 A (出光興産株式会社 外1名) 2011.03.31, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2012/0172266 A1 & EP 2479248 A1 & WO 2011/033953 A1 & CN 102597194 A & KR 10-2012-0080173 A	1-7
Y	JP 2005-60416 A (日産自動車株式会社 外1名) 2005.03.10, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2004/0092405 A1 & US 2005/0213854 A1 & US 2008/0167206 A1 & US 2011/0028361 A1 & EP 1418353 A2	1-7