

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2007年11月8日 (08.11.2007)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2007/125587 A1

(51) 国際特許分類:

<i>C10M 171/00</i> (2006.01)	<i>B01D 39/14</i> (2006.01)
<i>C10M 129/06</i> (2006.01)	<i>B01D 46/00</i> (2006.01)
<i>C10M 129/14</i> (2006.01)	<i>B01D 53/94</i> (2006.01)
<i>C10M 129/24</i> (2006.01)	<i>B01J 23/10</i> (2006.01)
<i>C10M 129/52</i> (2006.01)	<i>B01J 23/14</i> (2006.01)
<i>C10M 129/70</i> (2006.01)	<i>B01J 23/16</i> (2006.01)
<i>C10M 139/06</i> (2006.01)	<i>B01J 23/70</i> (2006.01)
<i>C10M 159/18</i> (2006.01)	<i>C10N 10/00</i> (2006.01)
<i>F01N 3/02</i> (2006.01)	<i>C10N 30/00</i> (2006.01)
<i>F01N 3/28</i> (2006.01)	<i>C10N 40/25</i> (2006.01)

[JP/JP]; 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方 1-1  
イビデン株式会社大垣北事業場内 Gifu (JP).

(74) 代理人: 安富康男, 外(YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒  
5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目4番20号  
中央ビル Osaka (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW,  
MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,  
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/308901

(22) 国際出願日: 2006年4月27日 (27.04.2006)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): イビデ  
ン株式会社 (IBIDEN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5038604 岐  
阜県大垣市神田町2丁目1番地 Gifu (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大野一茂 (OHNO,  
Kazushige) [JP/JP]; 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町  
北方 1-1 イビデン株式会社大垣北事業場内 Gifu  
(JP). 大矢智一 (OYA, Tomokazu) [JP/JP]; 〒5010695 岐  
阜県揖斐郡揖斐川町北方 1-1 イビデン株式会社大  
垣北事業場内 Gifu (JP). 佐々木寛 (SASAKI, Hiroshi)

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可  
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,  
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,  
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,  
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,  
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ADDITIVE FOR ENGINE OIL, ENGINE OIL AND METHOD OF EXHAUST GAS PURIFICATION

(54) 発明の名称: エンジンオイル用添加剤、エンジンオイル及び排ガス浄化方法

(57) Abstract: An additive for engine oil that when fed into a combustion chamber of internal combustion engine and, after fuel combustion, introduced together with an exhaust gas in an exhaust gas purification filter, exists as an exhaust gas purification catalyst in the exhaust gas purification filter and is capable of promoting the combustion of PM, particulate matter, with the utilization of catalytic activity thereof. There is provided an additive for engine oil consisting of a compound containing a metal element, characterized in that the metal oxide resulting from oxidation of the metal element exhibits the catalytic activity of promoting the combustion of particulate matter contained in the exhaust gas discharged from an internal combustion engine.

(57) 要約: 本発明は、内燃機関の燃焼室に供給され、燃料の燃焼後に排ガスと共に排ガス浄化フィルタ内に導入されると、排ガス浄化フィルタ内で排ガス浄化触媒として存在して、その触媒作用を利用してPMの燃焼を促進することができるエンジンオイル用添加剤を提供することを目的とする。本発明のエンジンオイル用添加剤は、金属元素を含む化合物からなるエンジンオイル用添加剤であって、上記金属元素が酸化されてなる金属酸化物が、内燃機関から排出される排ガス中に含有されるパーティキュレートマターの燃焼を促進する触媒作用を示すことを特徴とする。

WO 2007/125587 A1

## 明 細 書

### エンジンオイル用添加剤、エンジンオイル及び排ガス浄化方法

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排ガスの浄化のための、特にパーティキュレートマター（以下、PMともいう）の燃焼を助けるための触媒成分としてエンジンオイルに添加されるエンジンオイル用添加剤、該添加剤を添加したエンジンオイル及び上記排ガス中の有害成分を浄化する目的で実施される排ガス浄化方法に関する。

#### 背景技術

- [0002] ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排ガス中に含有されるスス等のPMが環境や人体に害を及ぼすことが最近問題となっている。
- そこで、排ガス中のPMを捕集して、排ガスを浄化するフィルタとして炭化珪素やコーゼライト等を材料とする多孔質セラミックからなるハニカム構造体を用いたものなどが種々提案されている。
- [0003] 排ガス浄化用フィルタのなかには、酸化物触媒や貴金属触媒といった排ガス浄化触媒が担持されているものが存在する。このような排ガス浄化触媒が担持されたフィルタでは、触媒の働きにより、排ガス中のCO、NOやHC等の有害ガス成分を浄化（酸化）させることができるとともに、PMの燃焼温度を低下させることができ、PMを効率良く燃焼させることができる。
- [0004] 図6(a)～(d)は、従来において、ハニカム構造体からなる排ガス浄化フィルタをエンジンに連結された配管に配設した際に上記ハニカム構造体の隔壁部分で発生する様々な状態を模式的に示した概念図である。
- (a)は、ハニカム構造体からなる排ガス浄化フィルタ上に排ガス浄化触媒を担持した様子を示す模式図であり、(b)は、上記フィルタ上をPMなどが覆った様子を示す模式図である。
- [0005] 上述したタイプの排ガス浄化フィルタでは、未使用のハニカム構造体からなる排ガス浄化フィルタの隔壁部分60に排ガス浄化触媒61が担持されており、排ガスの浄化に

寄与している(図6(a)参照)。なお、排ガス浄化触媒61は、壁の内部にも担持されているが、この図では、壁内部の触媒を省略している。

このハニカム構造体に排ガスを導入すると、排ガス中のPMが補集され、排ガス浄化フィルタの表面等に堆積する(図6(b)参照)。

[0006] 捕集したPM62は、定期的に燃焼除去する(フィルタを再生処理する)必要があり、このような処理には、ポストインジェクション方式が主に用いられている。

この時に、上述したように担持された触媒とPMとが接することにより、PMの燃焼温度を低下させて、PMを効率よく燃焼させることができる。

[0007] 特許文献1:特開2002-303121号公報

特許文献2:特開2000-319679号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] ところで、エンジンにおいては褶動部の保護、冷却、密封等の用途のためにエンジンオイルが使用されるが、エンジンオイルには清浄剤としてのカルシウム塩など、多量の添加剤が添加されている。この添加剤の一部はエンジンのピストン側壁を伝って燃焼室内に導入され、燃焼後には排ガス中のPMと共に排ガス浄化用フィルタに補集される。

[0009] このような添加剤が排ガス浄化フィルタの隔壁部分60上に補集された状態でPMを燃焼除去すると、カルシウムなどからなる一部の添加剤成分が燃焼せずにアッシュ63として排ガス浄化フィルタ60上に残留する。そして、繰り返し排ガス浄化フィルタ60の再生処理を行うとアッシュ63が徐々に堆積してゆき、ついには排ガス浄化フィルタ60に担持させた排ガス浄化触媒61の全体を覆ってしまう(図6(c)参照)。

[0010] また、アッシュには、上述した添加剤由来のもの以外に、エンジンの褶動部の磨耗によって生じるものや、燃料中のサルフェート等も含まれる。

[0011] その状態でさらにエンジンを稼働して、図6(d)に示すようにアッシュ63の上に一定量のPM62が堆積した際には、PM62を燃焼させる再生処理を行う必要があるが、PM62には排ガス浄化触媒61が接することができないため、PMの燃焼が不十分になってしまう。

- [0012] このように排ガス浄化触媒61の全体がアッシュ63により覆われると、排ガス浄化触媒61がフィルタ上に堆積するPMと接触することができず、PM燃焼触媒としての効果が失われてしまうという問題が発生する。
- [0013] 上記のような問題に対し、特許文献1に記載された発明には、排ガス浄化用フィルタへの排ガスの流入方向、流出方向を切り換えることによって、堆積したアッシュを排ガスと共にフィルタ外へ排出させることができることが記載されている。
- [0014] しかしながら、上記発明においては、排ガス浄化用フィルタに排ガスを導入する配管の構造が複雑となり、フィルタを設置するケーシングの容積が大きくなってしまったため、設置スペースの限られた空間にケーシングを設置することを考慮すると好ましくない。また、方向切り換えのための制御機構が必要となり、コストアップにつながるという問題があった。その上、壁上に堆積したアッシュは粘性が高く、排ガスの圧力ではほとんど排出できないという問題があった。
- [0015] また、特許文献2に記載された発明には、酸化セリウムの粉末を添加したエンジンオイルを用いて、酸化セリウムをエンジンの燃焼室内で排ガス浄化触媒として用いることが提案されている。
- [0016] しかし、酸化セリウム粒子を添加したエンジンオイルを用いた場合には、フィルタに堆積した後に十分な触媒作用を持たないという問題があった。その原因は、その酸化セリウム粒子の比表面積がシタリング等により小さくなっており、また、酸素の格子欠陥が少なくなっているためであると考えられる。

#### 課題を解決するための手段

- [0017] 本願発明者は、上記課題を鑑みて鋭意検討した結果、金属元素を含む化合物からなるエンジンオイル用添加剤であって、上記金属元素が酸化されてなる金属酸化物が内燃機関から排出される排ガス中に含有されるPMの燃焼を促進する触媒作用を示す化合物からなるエンジンオイル用添加剤を添加したエンジンオイルを使用すると、上記金属酸化物が燃料の燃焼後に排ガスと共に排ガス浄化フィルタ内に導入され、上記フィルタ上で特にPMの燃焼を促進させる触媒として存在することとなり、存在する上記金属酸化物の触媒作用を利用して、PMの燃焼を促進することができることを見出し、本発明のエンジンオイル用添加剤を完成した。

併せて、このような添加剤を含有するエンジンオイルと、上記方法によってアッシュ堆積後であっても上記金属酸化物を排ガス浄化フィルタに上に堆積したアッシュ中及び／又はその上に存在させてその触媒とPMを接触させて排ガスを浄化する排ガス浄化方法についても発明を完成させた。

[0018] すなわち、第一の本発明のエンジンオイル用添加剤は、金属元素を含む化合物からなるエンジンオイル用添加剤であって、上記金属元素が酸化されてなる金属酸化物が、内燃機関から排出される排ガス中に含有されるパーティキュレートマターの燃焼を促進する触媒作用を示すことを特徴とする。

[0019] また、上記本発明のエンジンオイル用添加剤は、  
内燃機関の燃焼室に連結した排ガス浄化装置のフィルタ内に上記金属酸化物を供給するために用いられるエンジンオイル用添加剤であることが望ましい。

[0020] 第二の本発明のエンジンオイル用添加剤は、金属元素を含む化合物からなるエンジンオイル用添加剤であって、周期律表の第4周期、ランタノイド及び第4属元素からなる群から選択される少なくとも1種の金属元素を含む金属錯体からなることを特徴とする。

[0021] また、上記第一又は第二の本発明のエンジンオイル用添加剤は、



(式中、Mは、Ce、V、Cr、Mn、Ni、Co、Cu、Fe、Pb及びSnからなる群から選択される1種であり、p及びqは、金属錯体が2～8座配位となるように決定される整数を示し、p、qは、0であってもよい。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>が2以上の場合、それぞれのR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は、同一であっても異なってもよい。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、炭素数1～6のアルキル基を示し、R<sup>3</sup>は、炭素数1～6のアルキル基及び／又は炭素数1～16のアルコキシ基を示す。)で表される金属錯体であることが望ましい。

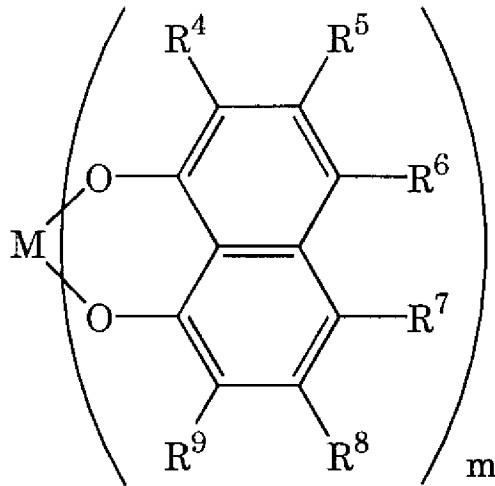
[0022] 上記第一又は第二の本発明のエンジンオイル用添加剤において、

上記一般式(1)中のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基及び2-エトキシエチル基からなる群から選択される少なくとも1種であり、R<sup>3</sup>は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基及び2-エト

キシエチル基からなる群から選択される少なくとも1種、及び／又は、メキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基及びラウリルオキシ基からなる群から選択される少なくとも1種であることが望ましい。

[0023] 上記第一又は第二の本発明のエンジンオイル用添加剤は、下記式(2)

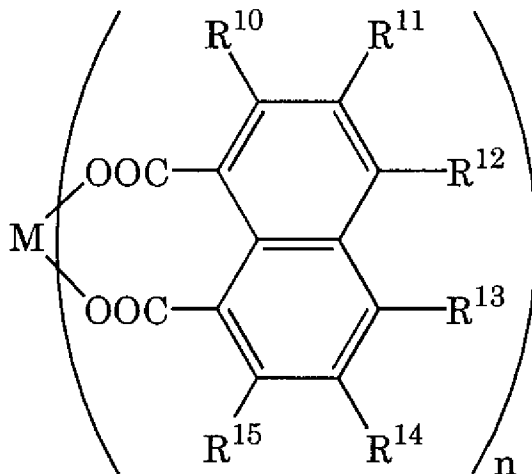
[化1]



(式中、 $R^4 \sim R^9$ は、水素又はアルキル基を表し、Mは、Ce、V、Cr、Mn、Ni、Co、Cu、Fe、Pb及びSnからなる群から選択される1種であり、mは、1又は2である。)で表される金属錯体であることが望ましい。

[0024] 上記第一又は第二の本発明のエンジンオイル用添加剤は、下記式(3)

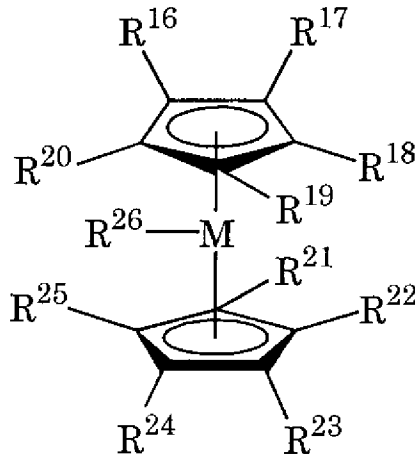
[化2]



(式中、 $R^{10} \sim R^{15}$ は、水素又はアルキル基を表し、Mは、Ce、V、Cr、Mn、Ni、Co、Cu、Fe、Pb及びSnからなる群から選択される1種であり、nは、1又は2である。)で表される金属錯体であることが望ましい。

[0025] 上記第一又は第二の本発明のエンジンオイル用添加剤は、下記式(4)

[化3]



(式中、 $R^{16} \sim R^{26}$ は、水素又はアルキル基を示し、 $R^{26}$ は、存在しないか水素であり、MはCe、V、Cr、Mn、Ni、Co、Cu、Fe、Pb及びSnからなる群から選択される1種である)で表される金属錯体であることが望ましい。

[0026] 上記第一又は第二の本発明のエンジンオイル用添加剤において、上記金属元素は、セリウムであることが望ましい。

[0027] また、上記第一又は第二の本発明のエンジンオイル用添加剤において、上記金属元素を含む化合物は、中心金属として3価又は4価のセリウムイオンを有する金属錯体であることが望ましい。

[0028] 第三の本発明のエンジンオイルは、上記金属元素を含む化合物のいずれかからなるエンジンオイル用添加剤が添加されていることを特徴とする。

[0029] また、上記本発明のエンジンオイルでは、上記エンジンオイル用添加剤の添加量が1～10重量%であることが望ましい。

[0030] 第四の本発明の排ガス浄化方法は、金属元素を含む化合物からなるエンジンオイル用添加剤を用いた排ガス浄化方法であって、

上記金属元素が酸化されてなる金属酸化物が、内燃機関から排出される排ガス中に含有されるパーティキュレートマターの燃焼を促進する触媒作用を示すエンジンオイル用添加剤を添加したエンジンオイルを用い、

内燃機関の燃焼室内に上記金属元素を含む化合物を導入することにより、内燃機関の燃焼室に連結した排ガス浄化装置のフィルタ内に上記金属酸化物を供給し、供給された上記金属酸化物の触媒作用を利用して排ガスを浄化することを特徴とする。

[0031] 上記排ガス浄化方法において、上記排ガス浄化装置のフィルタは、セル壁で隔てられた複数のセルが長手方向に沿って形成され、上記セルのいずれか一端が封止材により封止され、上記セル壁を排ガスが通過するように構成されたハニカム構造体からなることが望ましい。

#### 発明の効果

[0032] 第一の本発明の金属元素を含む化合物からなるエンジンオイル用添加剤は、エンジンオイルに溶解させることが可能であり、エンジンの燃焼室を経由した後排ガス浄化フィルタ上にアッシュが堆積したときに、アッシュ中及び／又はアッシュ上に金属酸化物として存在し、PMの燃焼を促進するための触媒として働くことができる。

また、長時間の運転を行いPMが堆積した後であっても、エンジンオイル由来の触媒とPMが接することができ、PMの燃焼(フィルタの再生)を助けることができる。その結果、フィルタの再生率を向上することができる。

[0033] なお、排ガス浄化フィルタの再生率とは、PMが堆積することにより増大した排ガス浄化フィルタの重量が、再生処理によりどれだけ前回の再生直後の重量に近づくかを示すものであり、再生処理により排ガス浄化フィルタの重量が、前回の再生直後の排ガス浄化フィルタの重量に近づけば近づくほど再生率は高いこととなる。

[0034] 第二の本発明の金属元素を含む化合物からなるエンジンオイル用添加剤は、金属錯体としているため、エンジンオイルに溶解させることが可能であり、エンジンの燃焼室を経由した後排ガス浄化フィルタ上にアッシュが堆積したときに、アッシュ中及び／又はアッシュ上に金属酸化物として存在し、PMの燃焼を促進するための触媒として働くことができる。

また、長時間の運転を行いPMが堆積した後であっても、エンジンオイル由来の触媒

とPMが接することができ、PMの燃焼(フィルタの再生)を助けることができる。その結果、フィルタの再生率を向上することができる。

[0035] 第三の本発明のエンジンオイルは、金属元素を含む化合物からなる第一又は第二の本発明のエンジンオイル用添加剤を含有しているため、このエンジンオイルを使用すると、エンジンの燃焼室を経由した後排ガス浄化フィルタ上にアッシュが堆積したときに、アッシュ中及び／又はアッシュ上に金属酸化物を存在させることができ、存在する金属酸化物をPMの燃焼を促進するための触媒として働かせることができる。また、長時間の運転を行いPMが堆積した後であっても、エンジンオイル由来の触媒とPMが接することができ、PMの燃焼(フィルタの再生)を助けることができる。その結果、フィルタの再生率を向上することができる。

[0036] 第四の本発明の排ガス浄化方法では、エンジンオイルに金属元素を含む化合物が添加されているので、エンジンの燃焼室を経由した後排ガス浄化フィルタ上にアッシュが堆積したときに、アッシュ中及び／又はアッシュ上に金属酸化物を存在させることができ、存在する金属酸化物をPMの燃焼を促進するための触媒として働かせることができる。また、長時間の運転を行いPMが堆積した後であっても、エンジンオイル由来の触媒とPMが接することができ、PMの燃焼(フィルタの再生)を助けることができる。その結果、フィルタの再生率を向上することができる。

また、この方法によれば、特殊な排ガス浄化装置を設置したり、特殊な操作方法を用いたりすることなく、長時間に渡って同一の排ガス浄化フィルタによる排ガス浄化を効率よく行うことができる。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0037] まず、第一及び第二の本発明のエンジンオイル用添加剤と、上記添加剤を添加した第三の本発明のエンジンオイルについて併せて説明する。

以下、本明細書中では、第一の本発明と第二の本発明とは特に断りのない限り、区別せずに説明することとする。

[0038] 第一の本発明のエンジンオイル用添加剤は、金属元素を含む化合物からなるエンジンオイル用添加剤であって、上記金属元素が酸化されてなる金属酸化物が、内燃機

関から排出される排ガス中に含有されるパーティキュレートマターの燃焼を促進する触媒作用を示すことを特徴とする。

- [0039] 第二の本発明のエンジンオイル用添加剤は、金属元素を含む化合物からなるエンジンオイル用添加剤であって、周期律表の第4周期、ランタノイド及び第4属元素からなる群から選択される少なくとも1種の金属元素を含む金属錯体からなることを特徴とする。
- [0040] 本発明のエンジンオイル用添加剤は、エンジンオイルに添加して用いるものであるが、エンジンオイルは、ベースオイルとなる鉱物油、化学合成油、部分合成油のいずれかに、清浄剤、耐磨耗剤、分散剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、酸化防止剤などの添加剤が合計で全体の15～30重量%添加されたものであり、様々な配合のものが市販されている。
- [0041] 上記添加剤のうち、清浄剤としては金属性清浄剤が用いられることが多く、例えば炭素数8～22の脂肪酸等の有機酸のアルカリ土類金属塩である中性塩、又はアルカリ土類金属塩(特にカルシウム、マグネシウム塩)の炭酸塩を含有する過塩基化物が挙げられ、通常0.5～10重量%程度が添加されている。
- 上記のようなカルシウム、マグネシウムなどの金属成分は、排ガス浄化フィルタ上に堆積するアッシュの成分となるものである。
- [0042] 上記エンジンオイル用添加剤は、上記添加剤と同様に、添加剤の一種として、エンジンオイルに添加して使用するものであるが、エンジンオイル用添加剤として使用するためには、ベースオイルに溶解することができるか、コロイドのような形でベースオイル中に分散することができることが望ましい。
- ベースオイルへの溶解又は分散ができない場合、添加剤成分はエンジンオイルを貯蔵する容器の底部に沈殿していることからエンジン内部に添加剤成分を注入することが困難になり、仮に注入できたとしてもエンジン内でエンジンオイルの流動性を阻害し、最悪の場合エンジンの破壊を生じるおそれがあるためである。
- [0043] また、上記エンジンオイル用添加剤としては、その酸化物がPMの燃焼を促進する触媒として機能するような金属元素を含む化合物からなることが望ましい。
- また、内燃機関の燃焼室に連結した排ガス浄化装置のフィルタ内に上記金属酸化物

を供給するために用いることができることが望ましい。

[0044] 金属元素の種類としては、特に限定されるものでないが、周期律表の第4周期、ランタノイド及び第4属元素からなる群から選択される金属元素であることが望ましく、特に望ましい金属元素としてはCe、V、Cr、Mn、Ni、Co、Cu、Fe、Pb及びSnからなる群から選択される1種の金属元素を挙げることができる。

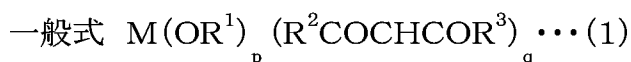
また、上記エンジンオイル用添加剤は、化合物中に上記金属元素のうち異なる2種以上の金属元素を含むものでもよい。また、上記金属元素のうち異なる金属元素を含む化合物が2種以上混合されてなる添加剤であってもよい。

また、上記エンジンオイル用添加剤中に異なる二種以上の金属元素が含まれる場合、上記異なる二種以上の金属元素は、その複合酸化物がPMの燃焼を促進する触媒として機能するような二種以上の金属元素であってもよい。

[0045] 上記金属元素を含む化合物の種類は、特に限定されるものではないが、入手性、安定性の観点から、配位子として $R^1OH$  (式中、炭素数1～6のアルキル基を表す) で表されるアルコールと、 $R^2COCH_2COR^3$  (式中、 $R^2$ は炭素数1～6のアルキル基、 $R^3$ は炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～16のアルコキシ基を表す) で表されるジケトンを含む錯体が好適に用いられる。より好ましい錯体はジケトンを含む錯体である。ジケトン類を配位子に有する錯体とすることで、エンジンオイルに可溶性金属錯体とすることができるためである。

[0046] なお、本発明において、金属錯体とは、有機金属錯体、金属元素を含む錯化合物、金属元素を含む配位化合物、金属錯塩(金属元素と錯イオンを含む塩)、金属クラスター、クラスター錯体、金属クラスター錯体及びそれらを含む化合物を総称するものとする。

[0047] また、上記エンジンオイル用添加剤は、



(式中、Mは、Ce、V、Cr、Mn、Ni、Co、Cu、Fe、Pb及びSnからなる群から選択される1種であり、p及びqは、金属錯体が2～8座配位となるように決定される整数を示し、p、qは0であってもよい。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>が2以上の場合、それぞれのR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は、同一であっても異なってもよい。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、炭素数1～6のアルキル基を

示し、 $R^3$ は、炭素数1～6のアルキル基及び／又は炭素数1～16のアルコキシ基を示す。）

で表される金属錯体であることが望ましい。

[0048] 上記エンジンオイル用添加剤において、

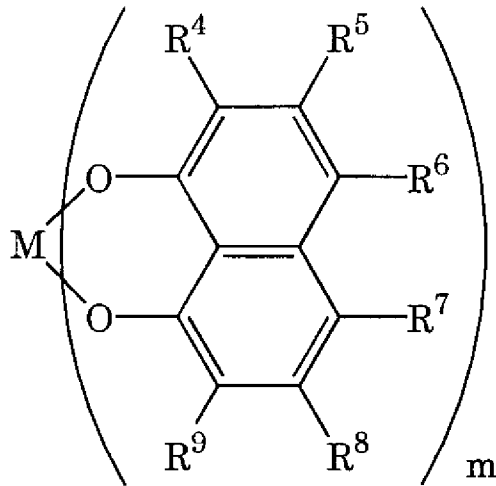
上記一般式(1)中の $R^1$ 、 $R^2$ は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基及び2-エトキシエチル基からなる群から選択される少なくとも1種であり、 $R^3$ は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基及び2-エトキシエチル基からなる群から選択される少なくとも1種、及び／又は、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基及びラウリルオキシ基からなる群から選択される少なくとも1種であることが望ましい。

例えば、 $Ce(OR^1)_3(R^2COCHCOR^3)_1$ である場合、3個の $(OR^1)$ は、それぞれ異なり、 $(OCH_3)_3(OC_2H_5)_1(O-iso-C_3H_7)_1$ であってもよい。

[0049] これらの金属錯体の具体例としては、以下に限定されるものでないが、例えば、 $Ce(O-iso-C_3H_7)_3$ 、 $Ce(O-iso-C_3H_7)_4$ 、 $Ce(O-tert-C_4H_9)_4$ 、 $Ce(OCH_2CH_2OCH_3)_4$ 、 $Ce(CH_3-CO-CH=CO-CH_3)_3$ 、 $Ce(CH_3-CO-CH=CO-CH_3)_4$ 、 $Ce(O-iso-C_3H_7)_2(CH_3-CO-CH=COCH_3)_2$ 、 $Ce(O-iso-C_3H_7)_2(C_2H_5OCO-CH=COCH_3)_2$ 、 $Ce(CH_3OCO-CH=COCH_3)_4$ 、 $Ce(tert-C_4H_9-CO-CH=CO-tert-C_4H_9)_4$ 、 $Cu(CH_3-CO-CH=CO-CH_3)_2$ 、 $Pb(C_2H_5-CO-CH=CO-CH_3)_2$ 、 $Ni(CH_3-CO-CH=CO-CH_3)_2$ 、 $V(CH_3-CO-CH=CO-CH_3)_3$ 、 $Cr(CH_3-CO-CH=CO-CH_3)_3$ 、 $Mn(CH_3-CO-CH=CO-CH_3)_3$ 、 $Fe(CH_3-CO-CH=CO-CH_3)_3$ 、 $Co(CH_3-CO-CH=CO-CH_3)_3$ 、 $Sn(CH_3-CO-CH=CO-CH_3)_2$ 等を挙げることができる。

[0050] また、上記金属元素を含む化合物として、下記式(2)

[0051] [化4]



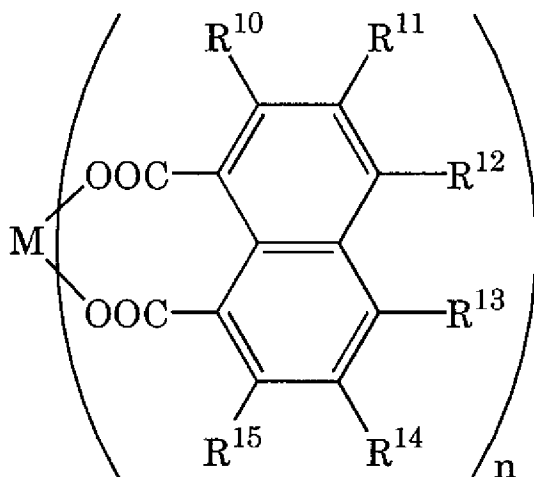
[0052] (式中、 $R^4 \sim R^9$ は、水素又はアルキル基を表し、Mは、Ce、V、Cr、Mn、Ni、Co、Cu、Fe、Pb及びSnからなる群から選択される1種であり、mは、1又は2である。)

で表される1、8-ジナフタジオラート類も好適に用いられる。

このようなナフタレン核を有する配位子を持つ錯塩とすることで、エンジンオイルに可溶性な金属錯体とすることができるためである。

[0053] また、上記金属元素を含む化合物として、下記式(3)

[0054] [化5]



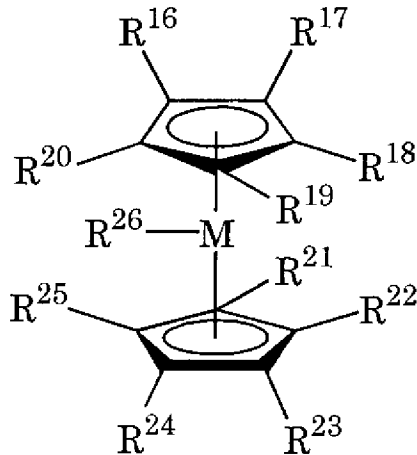
[0055] (式中、 $R^{10} \sim R^{15}$ は、水素又はアルキル基を表し、Mは、Ce、V、Cr、Mn、Ni、Co、Cu、Fe、Pb及びSnからなる群から選択される1種であり、nは、1又は2である。)で表される1、8-ナフタレンジカルボン酸塩類も好適に用いられる。

このようなナフタレン核を有する配位子を持つ錯塩とすることで、エンジンオイルに可

溶な金属錯体とすることができるためである。

[0056] また、上記金属元素を含む化合物として、下記式(4)

[0057] [化6]



[0058] で表されるビスシクロペンタジエニル錯塩(式中、 $R^{16} \sim R^{26}$ は、水素又はアルキル基を表し、 $R^{26}$ は、H又は存在しないものであり、Mは、Ce、V、Cr、Mn、Ni、Co、Cu、Fe、Pb及びSnからなる群から選択される)も好適に用いられる。

このような錯塩類とすることで、金属元素を含む化合物であって、エンジンオイルに可溶な金属錯体とすることができるためである。

[0059] また、上記金属元素の中でも、特にセリウムを含む化合物を添加剤として用いることが望ましい。セリウムを含む化合物は、PMの燃焼を促進する触媒として広く用いられているものであり、排ガス浄化フィルタに堆積・存在させることでPMの燃焼を促進する触媒として機能するためである。

[0060] ここで、セリウム化合物の排ガス浄化機能について説明する。

セリウム化合物は、特にその酸素ストレージ能によって排ガス浄化触媒として働くことが知られている。具体的には  $2\text{CeO}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2$  の反応により酸素を放出し、その逆反応により酸素を吸蔵する働きがある。

PMの燃焼に際してはその燃焼に必要な酸素を供給してPMの燃焼を促進することで、その燃焼温度を低下させることができ、フィルタ再生に必要なエネルギーを減少させることができる。

[0061] そこで、セリウム化合物をベースオイルに溶解又は分散することができる形態で添加剤とすることが望ましい。

特に中心金属として3価又は4価のセリウムイオンを有する金属錯体を添加することが望ましく、3価のセリウムイオンを有する金属錯体としては、上記一般式(1)又は(4)に示した金属錯体を挙げるができる。また、4価のセリウムイオンを有する金属錯体としては、上記一般式(1)～(3)に示した金属錯体を挙げるができる。

[0062] 本発明では、これらの金属元素を含む化合物は一種で使用しても良く、任意の二種以上を併用してもよい。また、これらの化合物の部分加水分解物を使用することもできる。

[0063] 第一及び第二の本発明の金属元素を含む化合物からなる添加剤は、疎水性の配位子を有する有機溶媒に可溶な錯塩としているので、エンジンオイルに溶解させることが可能であり、これを添加した第三の本発明のエンジンオイルを使用すると容易にエンジン内部に添加剤成分を導入することができる。

[0064] 上記添加剤のエンジンオイルへの添加量は、1～10重量%であることが望ましい。1%以下では、触媒としてのPMと接触できる量が少ないためPMの燃焼を促進する効果が小さく、10%以上添加すると、オイルの流動性が悪くなることがあるためである。

[0065] エンジンオイル用添加剤を用いた排ガス浄化方法については、後で詳しく説明するが、上記エンジンオイル中の添加剤に含まれる金属元素は、エンジンの燃焼室内に入った後、燃料の燃焼とともに酸化されて金属酸化物となり、排ガス中のPMとともに排ガス浄化フィルタ内に導入される。

[0066] このため、上記金属酸化物は、PMの燃焼を促進するための触媒として働く。フィルタ再生処理を経て上記金属酸化物アッシュとしてフィルタ上に存在すると、上記金属酸化物は上記フィルタ上で排ガス浄化触媒として機能し、PMの燃焼を促進するための触媒として働く。

また、長時間の運転を行いPMが堆積した後であっても、エンジンオイル由来の触媒とPMが接することができ、PMの燃焼(フィルタの再生)を助けることができる。その結果、フィルタの再生率を向上することができる。

[0067] 次に、第四の本発明の排ガス浄化方法について説明する。

第四の本発明の排ガス浄化方法は、金属元素を含む化合物からなるエンジンオイル用添加剤を用いた排ガス浄化方法であって、

上記金属元素が酸化されてなる金属酸化物が、内燃機関から排出される排ガス中に含有されるパーティキュレートマターの燃焼を促進する触媒作用を示すエンジンオイル用添加剤を添加したエンジンオイルを用い、

内燃機関の燃焼室内に上記金属元素を含む化合物を導入することにより、内燃機関の燃焼室に連結した排ガス浄化装置のフィルタ内に上記金属酸化物を供給し、供給された上記金属酸化物の触媒作用を利用して排ガスを浄化することを特徴とする。

[0068] すなわち、第四の本発明では、まず、金属元素を含む化合物を添加したエンジンオイルにより、内燃機関の燃焼室内に金属元素を含む化合物を導入し、燃料を燃焼させることにより、発生するPMとともに、内燃機関の燃焼室に連結した排ガス浄化装置のフィルタ内に上記金属酸化物を堆積させる。

以下では、内燃機関としてディーゼルエンジンを用い、金属元素を含む化合物としてセリウム化合物を添加したエンジンオイルを用いた場合について説明する。

[0069] 図1は、ディーゼルエンジンの一部と、ディーゼルエンジンに接続された排ガス浄化装置を模式的に表した図である。

また、図2(a)～(d)は、第四の本発明において、ハニカム構造体からなる排ガス浄化フィルタをエンジンに連結された配管に配設した際に上記ハニカム構造体の隔壁部分で発生する様々な状態を模式的に示した概念図である。

なお、第四の本発明において、排ガス浄化装置のフィルタは特に限定されるものではないが、図1においては、フィルタとして集合型ハニカム構造体40を備えている。

なお、集合型ハニカム構造体については、後に詳しく説明する。

[0070] ディーゼルエンジン81の駆動においては、はじめに吸気バルブ82が開き、ピストン89が上死点から降下する間に、吸気口83より燃焼室93内に空気が吸い込まれる。続いて、吸気バルブ82が閉じ、ピストン89が下死点から上昇する間に、吸い込まれた空気が圧縮されて高温になる。

[0071] このように圧縮されて600℃以上の高温となった空気に、燃料噴射ポンプ86より100気圧以上に圧力を高めた燃料を噴射し、自己着火で燃焼させてピストン89を降下さ

せる。

ピストン89が燃焼によって下死点まで下がると排気バルブ84が開き、ピストン89が下死点から上昇する間に排ガス(燃焼ガス)が排気口85より排出される。

上記工程を1サイクルとすると、1サイクルでクランクシャフト91は2回転し、これにより動力が得られるものである。

[0072] ここで、エンジンオイル92は、ピストン89とエンジンの外壁部87の間で、共に金属であるピストン89と外壁部87が互いに接触して磨耗、過熱するのを防止するとともに、ピストン89と外壁部87の間の隙間を埋めて圧縮ガスや爆発ガスが漏れないようにする役割があるが、その一部はピストン89と外壁部87の間の隙間より燃焼室内部に漏れ出して、燃料と共に燃焼する。

エンジンオイル92内に添加されている添加剤もこのとき一緒に燃焼に加わり、可燃性の添加剤は焼失するが、金属性清浄剤などの不燃性添加剤は燃焼せずに排ガスと共に排気口85より排出される。

[0073] エンジンオイル92に添加されたセリウム化合物は、その化学構造は燃焼により変化するもののセリウム金属としては焼失することなく、主にセリウム酸化物の形で排ガスと共に排気口85より排出される。

[0074] デイゼルエンジン81の排気口85等は排ガス浄化装置200の導入管24に接続されており、排ガス浄化装置200の金属ケーシング23内には、集合型ハニカム構造体40が排ガスの流路となるように設置されており、排ガス浄化装置200の他端部には、外部に連結された排出管25が接続されている。なお、図1中、矢印は排ガスの流れを示している。

[0075] 従って、デイゼルエンジン81で発生した排ガスは排気口85、導入管24を経てフィルタ(集合型ハニカム構造体40)の内部に導入され、排ガス中のPMは集合型ハニカム構造体40に補集される。

この際、排ガスとともに排気口85より排出された金属性清浄剤などの不燃性添加剤、セリウム酸化物もPMとともに集合型ハニカム構造体40に補集されることとなる。

[0076] この後、PMが所定の量堆積すると、圧力損失が大きくなり、エンジンにも影響が出るため、PMの燃焼を伴うフィルタの再生処理を行う。この再生処理後においても、セリ

ウム酸化物は集合型ハニカム構造体40の内部のアッシュ中に残留し、その後、堆積するPMと接触することができるのでPMの燃焼を促進するための触媒として働く。そのため、堆積したセリウム酸化物の触媒作用によって、PMの燃焼を促進させることができる。

[0077] 通常、集合型ハニカム構造体40には予め排ガス浄化触媒が担持されている。この場合について、図2を用いて説明する。

まず、図2(a)に示すような排ガス浄化触媒61を担持したハニカム構造体の隔壁部分60では、図2(b)に示すように、排ガスが通過すると、排ガス中のPMが補集され、フィルタ表面に堆積する。この場合、担持させた触媒とPMとが接触しているため、触媒の効果によりPMは燃焼しやすくなっている。

[0078] 捕集したPM72は、定期的に燃焼除去する(フィルタを再生処理する)必要があり、このような処理には、ポストインジェクション方式が主に用いられる。

[0079] PM72を燃焼除去する再生処理を行った場合、図2(c)に示すように、アッシュ63とともにセリウム酸化物73が残留する。

また、繰り返しフィルタの再生処理を行うと、図2(d)に示すように、アッシュ63の上にPM72、セリウム酸化物73が堆積してゆくが、フィルタに担持させた排ガス浄化触媒61の表面はアッシュ63で覆われ、フィルタに担持させた触媒61とPM72とは接触できなくなる。このような場合でも、アッシュの最表面にはセリウム酸化物73が露出している部分が存在する。このセリウム酸化物73はPM72と接触可能なため、PMの燃焼を促進させる為の触媒として機能することができる。その結果、PMの燃焼温度を低下させることができ、フィルタの再生率が向上する。

[0080] 第四の本発明において、排ガス浄化装置のフィルタの種類は特に限定されるものではないが、例えば、セル壁で隔てられた複数のセルが長手方向に沿って形成され、上記セルのいずれか一端が封止材により封止され、上記セル壁を排ガスが通過するように構成されたハニカム構造体が挙げられる。

[0081] 上記ハニカム構造体は、セル壁で隔てられた複数のセルが長手方向に沿って形成され、上記セルのいずれか一端が封止材により封止されたハニカム焼成体が、シール材層(接着材層)を介して複数個組み合わせられてセラミックブロックを構成し、このセラ

ミックブロックの周囲にシール材層(コート層)が形成されたハニカム構造体(以下、集合型ハニカム構造体ともいう)と、セル壁で隔てられた複数のセルが長手方向に沿って形成され、上記セルのいずれか一端が封止材により封止された一のハニカム焼成体からなるハニカム構造体(以下、一体型ハニカム構造体ともいう)とに大きく分けられる。

- [0082] 図3は、集合型ハニカム構造体の一例を模式的に示す斜視図であり、図4(a)は、図3に示したハニカム構造体を構成するハニカム焼成体の斜視図であり、(b)は、(a)に示したハニカム焼成体のB-B線断面図である。
- [0083] 図3に示すように、集合型ハニカム構造体40は、炭化珪素質セラミック等からなるハニカム焼成体50が、シール材層(接着材層)41を介して複数個組み合わされて円柱状のセラミックブロック43を構成し、このセラミックブロック43の周囲にシール材層(コート層)42が形成されている。
- [0084] 図3に示した集合型ハニカム構造体40では、セラミックブロックの形状は円柱状であるが、ハニカム構造体において、セラミックブロックは、柱状であれば円柱状に限定されることはなく、例えば、楕円柱状や角柱状等任意の形状のものであってもよい。
- [0085] ハニカム焼成体50は、図4(a)、(b)に示したように、複数のセル51がセル壁53を隔てて長手方向に並設されたハニカム焼成体において、セル51のいずれかの端部が封止材52で封止されたもので、セル51同士を隔てるセル壁53がフィルタとして機能するようになっている。即ち、ハニカム焼成体50に形成されたセル51は、図4(b)に示したように、排ガスの入口側又は出口側の端部のいずれかが封止材52により目封じされ、一のセル51に流入した排ガスは、必ずセル51を隔てるセル壁53を通過した後、他のセル51から流出するようになっている。
- [0086] 集合型ハニカム構造体40は、主として多孔質セラミックからなり、その材料としては、例えば、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化チタン等の窒化物セラミック、炭化珪素、炭化ジルコニウム、炭化チタン、炭化タンタル、炭化タンゲステン等の炭化物セラミック、アルミナ、ジルコニア、コージェライト、ムライト、シリカ、チタン酸アルミニウム等の酸化物セラミック等を挙げることができる。また、ハニカム焼成体は、シリコンと炭化珪素との複合体から形成されているものであってもよい。シリコンと炭化

珪素との複合体を用いる場合には、シリコンを全体の0～45重量%となるように添加することが望ましい。

特に、上記集合型ハニカム構造体をフィルタとして使用する場合、上記ハニカム焼成体の材料としては、耐熱性が高く、機械的特性に優れ、かつ、熱伝導率も高い炭化珪素質セラミックが望ましい。なお、炭化珪素質セラミックとは、炭化珪素が60重量%以上のものをいうものとする。

[0087] セル壁53の厚さは、その下限が0.1mmで、その上限が0.4mmであることが望ましい。

セル壁53の厚さが0.1mm未満では、セル壁53の強度が低くなりすぎて、クラック等の破損が起こることがあり、一方、セル壁53の厚さが0.4mmを超えると、開口率を高く保つことができず、その結果、圧力損失が大きくなりすぎることがある。

[0088] 集合型ハニカム構造体40の気孔率は、40～60%であることが望ましい。

上記気孔率が40%未満では、圧力損失が大きくなる場合があり、一方、上記気孔率が60%を超えると、強度が低下する場合がある。

なお、上記気孔率は、例えば、水銀ポロシメータを用いた水銀圧入法、アルキメデス法、走査型電子顕微鏡(SEM)による測定等の従来公知の方法により測定することができる。

[0089] 集合型ハニカム構造体40の平均気孔径は特に限定されないが、望ましい下限は1 $\mu$ mであり、望ましい上限は50 $\mu$ mである。より望ましい下限は5 $\mu$ mであり、より望ましい上限は30 $\mu$ mである。平均気孔径が1 $\mu$ m未満であると、圧力損失が高くなり、一方、平均気孔径が50 $\mu$ mを超えると、PMが気孔を通り抜けやすくなり、該PMを十分に捕集することができず、PMの捕集効率が低下することがある。

[0090] 集合型ハニカム構造体40の端部を封止する封止材52とセル壁53とは、同じ多孔質セラミックからなることがより望ましい。これにより、両者の密着強度を高くすることができるとともに、封止材52の気孔率をセル壁53と同様に調整することで、セル壁53の熱膨張率と封止材52の熱膨張率との整合を図ることができ、製造時や使用時の熱応力によって封止材52とセル壁53との間に隙間が生じたり、封止材52や封止材52に接触する部分のセル壁53にクラックが発生したりすることを防止することができる。

- [0091] 封止材52の長さは特に限定されないが、例えば、封止材52が多孔質炭化珪素からなる場合、望ましい下限は1mmであり、望ましい上限は20mmである。  
上記封止材の長さが1mm未満では、セルの端部を確実に封止することができない場合があり、一方、20mmを超えると、ハニカム構造体における有効ろ過面積が低下することとなるからである。
- [0092] 集合型ハニカム構造体40において、シール材層(接着材層)41は、ハニカム焼成体50間に形成され、排ガスが漏れ出すことを防止する機能を有し、さらに、複数個のハニカム焼成体50同士を結束する接着材として機能するものであり、一方、シール材層(コート層)42は、セラミックブロック43の外周面に形成され、集合型ハニカム構造体40をエンジンの排気通路に設置した際、セラミックブロック43の外周面からセルを通過する排ガスが漏れ出すことを防止するための封止材として機能し、また、セラミックブロック43の外周形状を整えるととも外周部を補強する補強材としても機能するものである。
- [0093] なお、集合型ハニカム構造体40において、接着材層41とコート層42とは、同じ材料からなるものであってもよく、異なる材料からなるものであってもよい。さらに、接着材層41及びコート層42が同じ材料からなるものである場合、その材料の配合比は同じであってもよく、異なってもよい。また、緻密質でも、多孔質でもよい。
- [0094] 接着材層41及びコート層42を構成する材料としては特に限定されず、例えば、無機バインダと有機バインダと無機繊維及び／又は無機粒子とからなるもの等を挙げることができる。
- [0095] 上記無機バインダとしては、例えば、シリカゾル、アルミナゾル等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機バインダのなかでは、シリカゾルが望ましい。
- [0096] 上記有機バインダとしては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記有機バインダのなかでは、カルボキシメチルセルロースが望ましい。
- [0097] 上記無機繊維としては、例えば、アルミナ、シリカ、シリカーアルミナ、ガラス、チタン

酸カリウム、ホウ酸アルミニウム等からなるセラミックファイバー等や、例えば、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、セリア、ムライト、炭化ケイ素等からなるウイスキー等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機繊維のなかでは、アルミナファイバーが望ましい。

[0098] 上記無機粒子としては、例えば、炭化物、窒化物等を挙げることができ、具体的には、炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素等からなる無機粉末等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機粒子のなかでは、熱伝導性に優れる炭化珪素が望ましい。

[0099] さらに、シール材層を形成するために用いるペーストには、必要に応じて酸化物系セラミックを成分とする微小中空球体であるバルーンや、球状アクリル粒子、グラファイト等の造孔剤を添加してもよい。

上記バルーンとしては特に限定されず、例えば、アルミナバルーン、ガラスマイクロバルーン、シラスバルーン、フライアッシュバルーン(FAバルーン)、ムライトバルーン等を挙げることができる。これらのなかでは、アルミナバルーンが望ましい。

[0100] また、上記集合型ハニカム構造体には、触媒が担持されており、上記触媒としては、例えば、貴金属触媒として白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び酸化物、又は、これらの組み合わせが挙げられる。

さらに、酸化物触媒として、 $CeO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $FeO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $CuO$ 、 $CuO_2$ 、 $Mn_2O_3$ 、 $MnO$ 等の金属酸化物や、組成式 $A_n B_{1-n} CO_3$ (式中、AはLa、Nd、Sm、Eu、Gd又はYであり、Bはアルカリ金属又はアルカリ土類金属であり、CはMn、Co、Fe又はNi)で表される複合酸化物等が挙げられる。上記酸化物触媒をハニカム構造体に担持させると、触媒とPMとが接触することにより、PMの燃焼温度を低下させることができる。

[0101] また、上記集合型ハニカム構造体に上記触媒を付着させる際には、予めその表面をアルミナ等の触媒担持層で被覆した後に、上記触媒を付着させることが望ましい。これにより、比表面積を大きくして、触媒の分散度を高め、触媒の反応部位を増やすことができる。また、触媒担持層によって触媒金属のシタリングを防止することができる。

- [0102] 上記触媒担持層としては、例えば、アルミナ、チタニア、ジルコニア、シリカ等の酸化物セラミックが挙げられる。
- [0103] 本発明は、予めハニカム構造体に触媒が担持されていない場合にも用いることができるが、触媒が担持してある方がより望ましい。予め触媒が担持されていない場合には、エンジンオイル由来の触媒が一定量堆積する前にPMを燃焼させた場合に触媒量が不足しているため、燃焼温度が高くなり、燃焼効率が悪くなってしまうためである。
- [0104] 次に、上記集合型ハニカム構造体の製造方法について説明する。  
まず、上述したようなセラミックを主成分とする原料ペーストを用いて押出成形を行い、四角柱形状のセラミック成形体を作製する。
- [0105] 上記原料ペーストとしては特に限定されないが、製造後のハニカム焼成体の気孔率が40～60%となるものが望ましく、例えば、上述したようなセラミックからなる粉末に、バインダ、分散媒液等を加えたものを挙げるができる。
- [0106] 上記セラミック粉末の粒径は特に限定されないが、後の焼成工程で収縮の少ないものが好ましく、例えば、3～70  $\mu\text{m}$ 程度の平均粒径を有する粉末100重量部と0.1～1.0  $\mu\text{m}$ 程度の平均粒径を有する粉末5～65重量部とを組み合わせたものが好ましい。  
また、上記セラミック粉末は酸化処理が施されたものであってもよい。
- [0107] 上記バインダとしては特に限定されず、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレングリコール、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等を挙げるができる。  
上記バインダの配合量は、通常、セラミック粉末100重量部に対して、1～15重量部程度が望ましい。
- [0108] 上記分散媒液としては特に限定されず、例えば、ベンゼン等の有機溶媒、メタノール等のアルコール、水等を挙げるができる。  
上記分散媒液は、上記原料ペーストの粘度が一定範囲内となるように適量配合される。
- [0109] これらセラミック粉末、バインダ及び分散媒液は、アトライター等で混合し、ニーダー

等で十分に混練した後、押出成形する。

[0110] また、上記原料ペーストには、必要に応じて成形助剤を添加してもよい。

上記成形助剤としては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸、脂肪酸石鹼、ポリビニルアルコール等を挙げることができる。

[0111] さらに、上記原料ペーストには、必要に応じて酸化物系セラミックを成分とする微小中空球体であるバルーンや、球状アクリル粒子、グラファイト等の造孔剤を添加してもよい。

上記バルーンとしては特に限定されず、例えば、アルミナバルーン、ガラスマイクロバルーン、シラスバルーン、フライアッシュバルーン(FAバルーン)、ムライトバルーン等を挙げることができる。これらのなかでは、アルミナバルーンが望ましい。

[0112] 次に、上記セラミック成形体を、マイクロ波乾燥機、熱風乾燥機、誘電乾燥機、減圧乾燥機、真空乾燥機、凍結乾燥機等を用いて乾燥させ、セラミック乾燥体とする。次いで、入口側セル群の出口側の端部、及び、出口側セル群の入口側の端部に、封止材となる封止材ペーストを所定量充填し、セルを目封じする。

[0113] 上記封止材ペーストとしては特に限定されないが、後工程を経て製造される封止材の気孔率が30～75%となるものが望ましく、例えば、上記原料ペーストと同様のものを用いることができる。

また、この工程では、充填するペースト量を調整することにより、後工程を経て形成される封止材の長さを調整することができる。

[0114] 次に、上記封止材ペーストが充填されたセラミック乾燥体を、所定の条件で脱脂(例えば、200～500℃)、焼成(例えば、1400～2300℃)することにより、全体が一の焼結体から構成され、複数のセルがセル壁を隔てて長手方向に並設され、上記セルのいずれか一方の端部が封止されたハニカム焼成体50を製造することができる。

上記セラミック乾燥体の脱脂及び焼成の条件は、従来から多孔質セラミックからなるフィルタを製造する際に用いられている条件を適用することができる。

[0115] 次に、ハニカム焼成体50の側面に、接着材層41となる接着材ペーストを均一な厚さで塗布して接着材ペースト層を形成し、この接着材ペースト層の上に、順次他のハニカム焼成体50を積層する工程を繰り返し、所定の大きさのハニカム焼成体の集合体

を作製する。なお、ハニカム焼成体50間のスペースを確保するために、ハニカム焼成体50の上に空隙保持材を貼り付け、空隙保持材を介して複数のハニカム焼成体50を組み合わせることにより集合体を作製した後、ハニカム焼成体50間の空隙に接着材ペーストを注入する方法もある。

なお、上記接着材ペーストを構成する材料としては、既に説明しているのでここではその説明を省略する。

[0116] 次に、このハニカム焼成体の集合体を加熱して接着材ペースト層を乾燥、固化させて接着材層41とする。

次に、ダイヤモンドカッター等を用い、ハニカム焼成体50が接着材層41を介して複数個接着されたハニカム焼成体の集合体に切削加工を施し、円柱形状のセラミックブロック43を作製する。

[0117] そして、セラミックブロック43の外周に上記シール材ペーストを用いてシール材層42を形成することで、ハニカム焼成体50が接着材層41を介して複数個接着された円柱形状のセラミックブロック43の外周部にシール材層42が設けられた集合型ハニカム構造体40を製造することができる。

[0118] その後、必要に応じて、ハニカム構造体に触媒を担持させる。上記触媒の担持は集合体を作製する前のハニカム焼成体に行ってもよい。

触媒を担持させる場合には、ハニカム構造体の表面に高い比表面積のアルミナ膜を形成し、このアルミナ膜の表面に助触媒、及び、白金等の触媒を付与することが望ましい。

[0119] 上記集合型ハニカム構造体の表面にアルミナ膜を形成する方法としては、例えば、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 等のアルミニウムを含有する金属化合物の溶液をハニカム構造体中含浸させて加熱する方法、アルミナ粉末を含有する溶液をハニカム構造体中含浸させて加熱する方法等を挙げることができる。

助触媒を付与する方法としては、例えば、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 等の希土類元素等を含有する金属化合物の溶液をハニカム構造体中含浸させて加熱する方法等を挙げることができる。

触媒を付与する方法としては、例えば、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液( $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3$

$(\text{NO}_2)_2\text{HNO}_3$ 、白金濃度4.53重量%)等をハニカム構造体に含浸させて加熱する方法等を挙げることができる。

また、予め、アルミナ粒子に触媒を付与して、触媒が付与されたアルミナ粉末を含有する溶液をハニカム構造体に含浸させて加熱する方法で触媒を付与してもよい。

[0120] さらに、アルミナ膜を形成せず、酸化物を担持してもよい。上記酸化物としては、例えば、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{FeO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{CuO}_2$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}$ 等の金属酸化物や、組成式 $\text{A}_n\text{B}_{1-n}\text{CO}_3$  (式中、AはLa、Nd、Sm、Eu、Gd又はYであり、Bはアルカリ金属又はアルカリ土類金属であり、CはMn、Co、Fe又はNi)で表される複合酸化物等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0121] 次に、一体型ハニカム構造体について説明する。

一体型ハニカム構造体は、ハニカム構造体全体が接着材等を介することなく、一体的に製造されたハニカム構造体からなる。従って、この一体型ハニカム構造体は、集合型ハニカム構造体を構成する1個のハニカム焼成体からなるハニカム構造体と考えることができる。ただし、その大きさは、集合型ハニカム構造体と同じ大きさであり、その形状は、ハニカム構造体として要求される形状、すなわち円柱状、楕円柱状等の形状となる。

[0122] 従って、その構造や要求特性等は、上述した集合型ハニカム構造体とほぼ同様であり、その製造方法も、ハニカム焼成体を製造する方法とほぼ同様である。ただし、その周囲に、焼結体に後から形成したシール材層を備えていてもよい。

また、これらは一体的に形成された大容積のセラミックであるため、膨張率が低く、クラック等が形成されにくい材料が好ましく、例えば、コーゼライト、チタン酸アルミニウム等が好ましい。

[0123] 上記集合型又は一体型ハニカム構造体は、通常、筒状の金属ケーシング内に設置される。

上記金属ケーシングの材質としては、例えば、ステンレス、鉄等の金属類が挙げられる。

また、上記金属ケーシングの形状は、一体型の筒状体であってもよいし、2個又はそれ以上の分割体に分割可能な筒状体(例えば、クラムシェル型の金属ケーシング等)

であってもよい。

## 実施例

[0124] 以下に実施例を掲げ、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

[0125] (実施例1)

(金属元素を含む化合物を添加したエンジンオイルの調製)

1、8-ナフタレンジカルボン酸(以下、1、8-NDCAともいう)セリウム(IV)(以下、添加剤1という)を、これを市販のエンジンオイル(ベース油:市販天然鉱物油(パラフィン系鉱物油)粘度 $120\text{mm}^2/\text{s}\cdot 40^\circ\text{C}$ )100重量部に対して1重量部添加したものを調製した。

[0126] (集合型ハニカム構造体の作製)

平均粒径 $22\mu\text{m}$ の $\alpha$ 型炭化珪素の粗粉末7000重量部と、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の $\alpha$ 型炭化珪素の微粉末3000重量部とを湿式混合し、得られた混合物10000重量部に対して、有機バインダ(メチルセルロース)を550重量部、可塑剤(日本油脂社製ユニループ)を330重量部、潤滑剤として(グリセリン)を150重量部、及び、水を2000重量部加えて混練して混合組成物を得た後、押出成形を行い、図4に示した角柱形状の生成形体を作製した。

[0127] 次に、マイクロ波乾燥機等を用いて上記生成形体を乾燥させ、セラミック乾燥体とした後、上記生成形体と同様の組成の封止材ペーストを所定のセルに充填した。

次いで、再び乾燥機を用いて乾燥させた後、 $400^\circ\text{C}$ で脱脂し、常圧のアルゴン雰囲気下 $2200^\circ\text{C}$ 、3時間で焼成を行うことにより、気孔率が42%、平均気孔径が $11\mu\text{m}$ 、その大きさが $34.3\text{mm}\times 34.3\text{mm}\times 150\text{mm}$ 、セル51の数(セル密度)が $31\text{個}/\text{cm}^2$ ( $200\text{個}/\text{in}^2$ )、セル壁53の厚さが $0.40\text{mm}$ の炭化珪素焼結体からなるハニカム焼成体50を製造した。

[0128] 平均繊維長 $20\mu\text{m}$ のアルミナファイバ30重量%、平均粒径 $0.6\mu\text{m}$ の炭化珪素粒子21重量%、シリカゾル15重量%、カルボキシメチルセルロース5.6重量%、及び、水28.4重量%を含む耐熱性の接着剤ペーストを用いてハニカム焼成体50を多数接着させ、さらに、 $120^\circ\text{C}$ で乾燥させ、続いて、ダイヤモンドカッターを用いて切断す

ることにより、接着材層の厚さ1mmの円柱状のセラミックブロック43を作製した。

[0129] 次に、無機繊維としてシリカーアルミナファイバ(平均繊維長100  $\mu$  m、平均繊維径10  $\mu$  m)23.3重量%、無機粒子として平均粒径0.3  $\mu$  mの炭化珪素粉末30.2重量%、無機バインダとしてシリカゾル(ゾル中のSiO<sub>2</sub>の含有率:30重量%)7重量%、有機バインダとしてカルボキシメチルセルロース0.5重量%及び水39重量%を混合、混練してシール材ペーストを調製した。

[0130] 次に、上記シール材ペーストを用いて、セラミックブロック43の外周部に厚さ0.2mmのシール材ペースト層を形成した。そして、このシール材ペースト層を120°Cで乾燥して、直径143.8mm×長さ150mm(容積2.44リットル)の円柱状の集合型ハニカム構造体40を作製した。

[0131] 次に、CeO<sub>2</sub> 10g、水40ml及びpH調整剤を適量含む溶液に、ハニカム構造体を5分間浸漬し、その後、500°Cで焼成処理を施すことにより、酸化物触媒としてCeO<sub>2</sub>を担持させた。

なお、集合型ハニカム構造体40を構成するハニカム焼成体50の見掛け密度は、0.49g/cm<sup>3</sup>である。

[0132] (排ガス浄化装置の組み立て)

また、再生率を測定し、排ガス浄化性能を評価するための排ガス浄化装置は下記の方法で組み立てた。

図5は、排ガス浄化装置の説明図である。

この排ガス浄化装置270は、2Lのコモンレール式ディーゼルエンジン276と、エンジン276からの排ガスを流通する排ガス管277と、排ガス管277に接続され、ハニカム構造体40を収納した金属ケーシング271と、ハニカム構造体を流通する前の排ガスをサンプリングするサンプラー278と、ハニカム構造体を流通した後の排ガスをサンプリングするサンプラー279と、サンプラー278、279によりサンプリングされた排ガスを希釈する希釈器280と、希釈された排ガスに含まれるPMの量を測定するPMカウンタ281(TSI社製、凝集粒子カウンタ3022A-S)とを備えた走査型モビリティ粒径分析装置(Scanning Mobility Particle Sizer SMPS)として構成されている。なお、ハニカム構造体としては、特に限定されるものではないが、図5においては、集

合型ハニカム構造体40を設置した図を示している。

[0133] 本実施例においては、排ガス浄化装置を組み立てる際に、ハニカム構造体として集合型ハニカム構造体を用い、その外周部に保持シール部材が巻かれた状態で金属ケーシング内に設置した。

[0134] (排ガス浄化性能の評価)

次に、測定手順を説明する。

[0135] (再生率の測定)

まず、PMが未堆積の状態では集合型ハニカム構造体の重量 $a_0$ を測定した。次に、回転数が $3000\text{min}^{-1}$ 、トルクが $50\text{Nm}$ でエンジン276を5時間運転し、PMを集合型ハニカム構造体に堆積させた。ここで、一旦、集合型ハニカム構造体を取りだし、その重量 $b_1$ を測定した。これにより1回の運転で堆積するPMの重量 $x(=b_1 - a_0)$ を算出した。

その後、ポストインジェクション方式で、エンジンを7分間運転することにより、集合型ハニカム構造体に再生処理を施し、再生処理後の集合型ハニカム構造体の重量 $a_1$ を測定した。

そして、下記計算式を用いて再生率(%)を算出した。

$$\text{再生率}(\%) = (1 - (a_1 - a_0) / x) \times 100$$

ここで、1回目の再生処理後に算出した再生率を、1回目再生率とした。

この運転-再生処理を1サイクルとして繰り返し、5サイクルごとにエンジンオイルを交換して、200サイクルの繰り返しを行った。

この際、199回の再生直後の集合型ハニカム構造体の重量 $a_{199}$ と、200回の再生直後の集合型ハニカム構造体の重量 $a_{200}$ を測定した。

そして、1回目再生率と同様に下記計算式を用いて再生率(%)を算出した。

$$\text{再生率}(\%) = (1 - (a_{200} - a_{199}) / x) \times 100$$

この再生率を200回目再生率とした。

なお、200サイクルの繰り返しは、10万キロの走行に相当するものである。

[0136] (実施例2)

金属元素を含む化合物として添加剤1を用い、該添加剤を3重量%添加したエンジ

ンオイルを調製した他は、実施例1と同様にして、排ガス浄化性能の評価を行った。

[0137] (実施例3)

金属元素を含む化合物として添加剤1を用い、該添加剤を5重量%添加したエンジンオイルを調製した他は、実施例1と同様にして、排ガス浄化性能の評価を行った。

[0138] (実施例4)

金属元素を含む化合物として添加剤1を用い、該添加剤を10重量%添加したエンジンオイルを調製した他は、実施例1と同様にして、排ガス浄化性能の評価を行った。

[0139] (実施例5～25)

金属元素を含む化合物として、表1に示す化学式で表される化合物を用い、それぞれの添加剤を5重量%添加したエンジンオイルを調製した他は、実施例1と同様にして、排ガス浄化性能の評価を行った。

なお、表1中、実施例8中の $(1, 8-C_{10}H_6O_2)_2Ce$ は、1, 8-ナフタレンジオール2分子とセリウム(IV)からなる金属錯体(セリウム(IV) 1, 8-ナフタレンジオラート)を表し、

実施例23～25中の $(C_5H_5)_2$ とは、(ビス)シクロペンタジエニル基を示し、実施例22～24で用いた添加剤は、それぞれセリウム(III)、鉄(II)、コバルト(II)のシクロペンタジエニル錯体を表す。

[0140] (比較例1)

金属元素を含む化合物からなる添加剤を添加していないエンジンオイルを用いた他は実施例1と同様にして、排ガス浄化性能の評価を行った。

[0141] (参考例1)

金属元素を含む化合物として添加剤1を用い、該添加剤を0.5重量%添加したエンジンオイルを調製した他は、実施例1と同様にして、排ガス浄化性能の評価を行った。

[0142] これらの実施例、比較例の結果を表1に示した。

[0143] [表1]

	添加剤種類	添加量(重量%)	1回目再生率(%)	200回目再生率(%)
実施例1	(1,8-NDCA) <sub>2</sub> Ce	1	94	88
実施例2	(1,8-NDCA) <sub>2</sub> Ce	3	94	91
実施例3	(1,8-NDCA) <sub>2</sub> Ce	5	95	93
実施例4	(1,8-NDCA) <sub>2</sub> Ce	10	95	93
実施例5	(1,8-NDCA)Co	5	92	88
実施例6	(1,8-NDCA) <sub>2</sub> Mn	5	91	86
実施例7	(1,8-NDCA)Ni	5	92	87
実施例8	(1,8-C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ce	5	94	92
実施例9	Ce(CH <sub>3</sub> -CO-CH=CO-CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	5	93	91
実施例10	Ce(CH <sub>3</sub> -CO-CH=CO-OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	5	92	87
実施例11	Ce(O-iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	5	92	88
実施例12	Ce(OCH <sub>3</sub> )(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(O-iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )	5	90	87
実施例13	Ce(O-iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> -CO-CH=CO-CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5	91	87
実施例14	Cu(CH <sub>3</sub> -CO-CH=CO-CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5	90	86
実施例15	Pb(CH <sub>3</sub> -CO-CH=CO-CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5	92	87
実施例16	Ni(CH <sub>3</sub> -CO-CH=CO-CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5	90	86
実施例17	V(CH <sub>3</sub> -CO-CH=CO-CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	5	91	87
実施例18	Cr(CH <sub>3</sub> -CO-CH=CO-CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	5	92	88
実施例19	Mn(CH <sub>3</sub> -CO-CH=CO-CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	5	90	86
実施例20	Fe(CH <sub>3</sub> -CO-CH=CO-CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	5	92	87
実施例21	Co(CH <sub>3</sub> -CO-CH=CO-CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	5	91	87
実施例22	Sn(CH <sub>3</sub> -CO-CH=CO-CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5	92	88
実施例23	(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CeH	5	93	91
実施例24	(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Fe	5	94	86
実施例25	(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Co	5	93	88
比較例1	なし	なし	94	62
参考例1	(1,8-NDCA) <sub>2</sub> Ce	0.5	95	82

(1,8-NDCA)=1,8-ナフトレンジカルボン酸基  
 (1,8-C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ce=セリウム(IV)1,8-ナフトレンジオラート  
 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>=(ピス)シクロペンタジエニル基

[0144] 表1に示した結果から明らかなように、実施例に係るハニカム構造体では、200回の再生処理を経ても、1回目の再生処理時とほぼ等しい86%以上の高い再生率を確保することができていた。

[0145] 一方、比較例1に係るハニカム構造体では、1回目の再生では高い再生率が得られたものの、200回の再生処理により再生率が60%台に低下しており、実施例1~25に比べると再生率に劣るものであった。

この理由は、堆積したアッシュ中に触媒が存在しないため、触媒によってPMの燃焼を促進することができないため、PMの除去が不十分になるためであると考えられる。

#### 図面の簡単な説明

[0146] [図1]ディーゼルエンジンの一部と、ディーゼルエンジンに接続された排ガス浄化装置を模式的に表した図である。

[図2](a)～(d)は、第四の本発明において、ハニカム構造体からなる排ガス浄化フィルタをエンジンに連結された配管に配設した際に上記ハニカム構造体の隔壁部分で発生する様々な状態を模式的に示した概念図である。

[図3]集合型ハニカム構造体の一例を模式的に示す斜視図である。

[図4](a)は、図3に示したハニカム構造体を構成するハニカム焼成体の斜視図であり、(b)は、(a)に示したハニカム焼成体のB-B線断面図である。

[図5]実施例で組み立てた排ガス浄化装置の説明図である。

[図6](a)～(d)は、従来において、ハニカム構造体からなる排ガス浄化フィルタをエンジンに連結された配管に配設した際に上記ハニカム構造体の隔壁部分で発生する様々な状態を模式的に示した概念図である。

#### 符号の説明

- [0147] 23、271 金属ケーシング  
24 導入管  
25 排出管  
40 集合型ハニカム構造体  
50 ハニカム焼成体  
51 セル  
53 セル壁  
60 隔壁部分  
61 排ガス浄化触媒  
62、72 PM  
63 アッシュ  
73 セリウム酸化物

81、276 ディーゼルエンジン

92 エンジンオイル

93 燃焼室

200、270 排ガス浄化装置

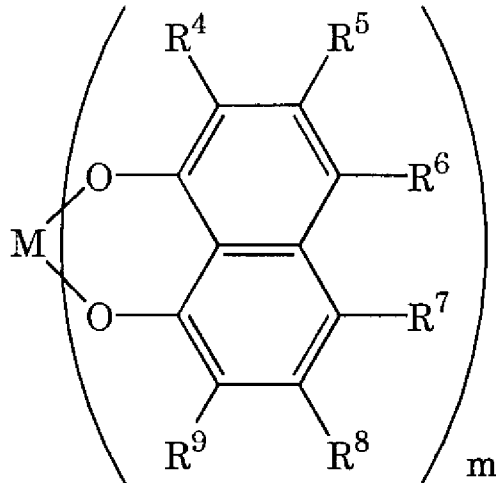
## 請求の範囲

- [1] 金属元素を含む化合物からなるエンジンオイル用添加剤であって、前記金属元素が酸化されてなる金属酸化物が、内燃機関から排出される排ガス中に含有されるパーティキュレートマターの燃焼を促進する触媒作用を示すことを特徴とするエンジンオイル用添加剤。
- [2] 前記エンジンオイル用添加剤は、内燃機関の燃焼室に連結した排ガス浄化装置のフィルタ内に前記金属酸化物を供給するために用いられる請求項1に記載のエンジンオイル用添加剤。
- [3] 金属元素を含む化合物からなるエンジンオイル用添加剤であって、前記金属元素を含む化合物は、周期律表の第4周期、ランタノイド及び第4属元素からなる群から選択される少なくとも1種の金属元素を含む金属錯体からなることを特徴とするエンジンオイル用添加剤。
- [4] 前記金属元素を含む化合物は、金属錯体であり、  
 一般式  $M(OR^1)_p (R^2COCHCOR^3)_q \cdots (1)$   
 (式中、Mは、Ce、V、Cr、Mn、Ni、Co、Cu、Fe、Pb及びSnからなる群から選択される1種であり、p及びqは、金属錯体が2～8座配位となるように決定される整数を示し、p、qは0であってもよい。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>が2以上の場合、それぞれのR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は、同一であっても異なってもよい。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、炭素数1～6のアルキル基を示し、R<sup>3</sup>は、炭素数1～6のアルキル基及び／又は炭素数1～16のアルコキシ基を示す。)で表される請求項1～3のいずれかに記載のエンジンオイル用添加剤。
- [5] 前記一般式(1)中のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基及び2-エトキシエチル基からなる群から選択される少なくとも1種であり、R<sup>3</sup>は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基及び2-エトキシエチル基からなる群から選択される少なくとも1種、及び／又は、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基及びラウリルオキシ基からなる群から選択される少なくとも

1種である請求項4に記載のエンジンオイル用添加剤。

[6] 下記式(2)

[化1]

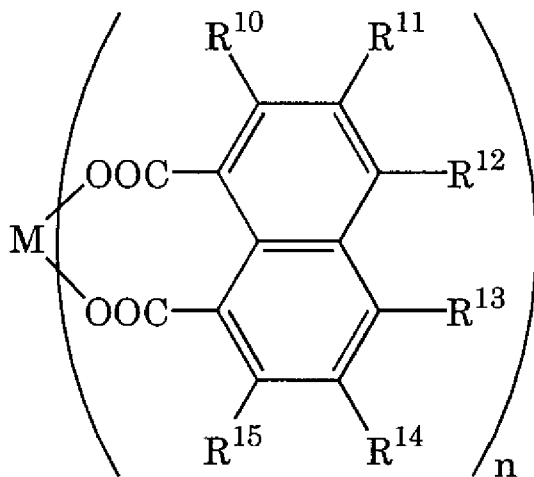


(式中、R<sup>4</sup>~R<sup>9</sup>は、水素又はアルキル基を表し、Mは、Ce、V、Cr、Mn、Ni、Co、Cu、Fe、Pb及びSnからなる群から選択される1種であり、mは、1又は2である。)

で表される請求項1~3のいずれかに記載のエンジンオイル用添加剤。

[7] 下記式(3)

[化2]

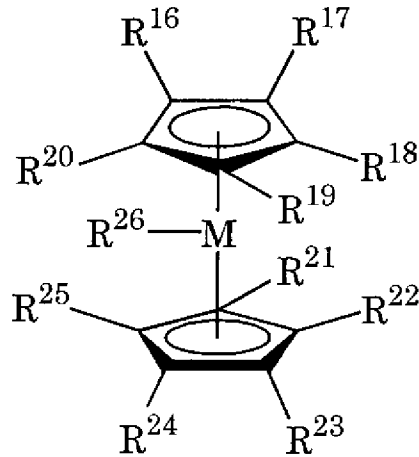


(式中、R<sup>10</sup>~R<sup>15</sup>は、水素又はアルキル基を表し、Mは、Ce、V、Cr、Mn、Ni、Co、Cu、Fe、Pb及びSnからなる群から選択される1種であり、nは、1又は2である。)

で表される請求項1~3のいずれかに記載のエンジンオイル用添加剤。

[8] 下記式(4)

[化3]



(式中、R<sup>16</sup>～R<sup>26</sup>は、水素又はアルキル基を示し、R<sup>26</sup>は、存在しないか水素であり、Mは、Ce、V、Cr、Mn、Ni、Co、Cu、Fe、Pb及びSnからなる群から選択される1種である)

で表される請求項1～3のいずれかに記載のエンジンオイル用添加剤。

[9] 前記金属元素は、セリウムであることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載のエンジンオイル用添加剤。

[10] 前記金属元素を含む化合物は、中心金属として3価のセリウムイオンを有する金属錯体である請求項1、2、3、4、5又は8に記載のエンジンオイル用添加剤。

[11] 前記金属元素を含む化合物は、中心金属として4価のセリウムイオンを有する金属錯体である請求項1～7のいずれかに記載のエンジンオイル用添加剤。

[12] 請求項1～11のいずれかに記載のエンジンオイル用添加剤が添加されていることを特徴とするエンジンオイル。

[13] 前記エンジンオイル用添加剤の添加量は、1～10重量%である請求項12に記載のエンジンオイル。

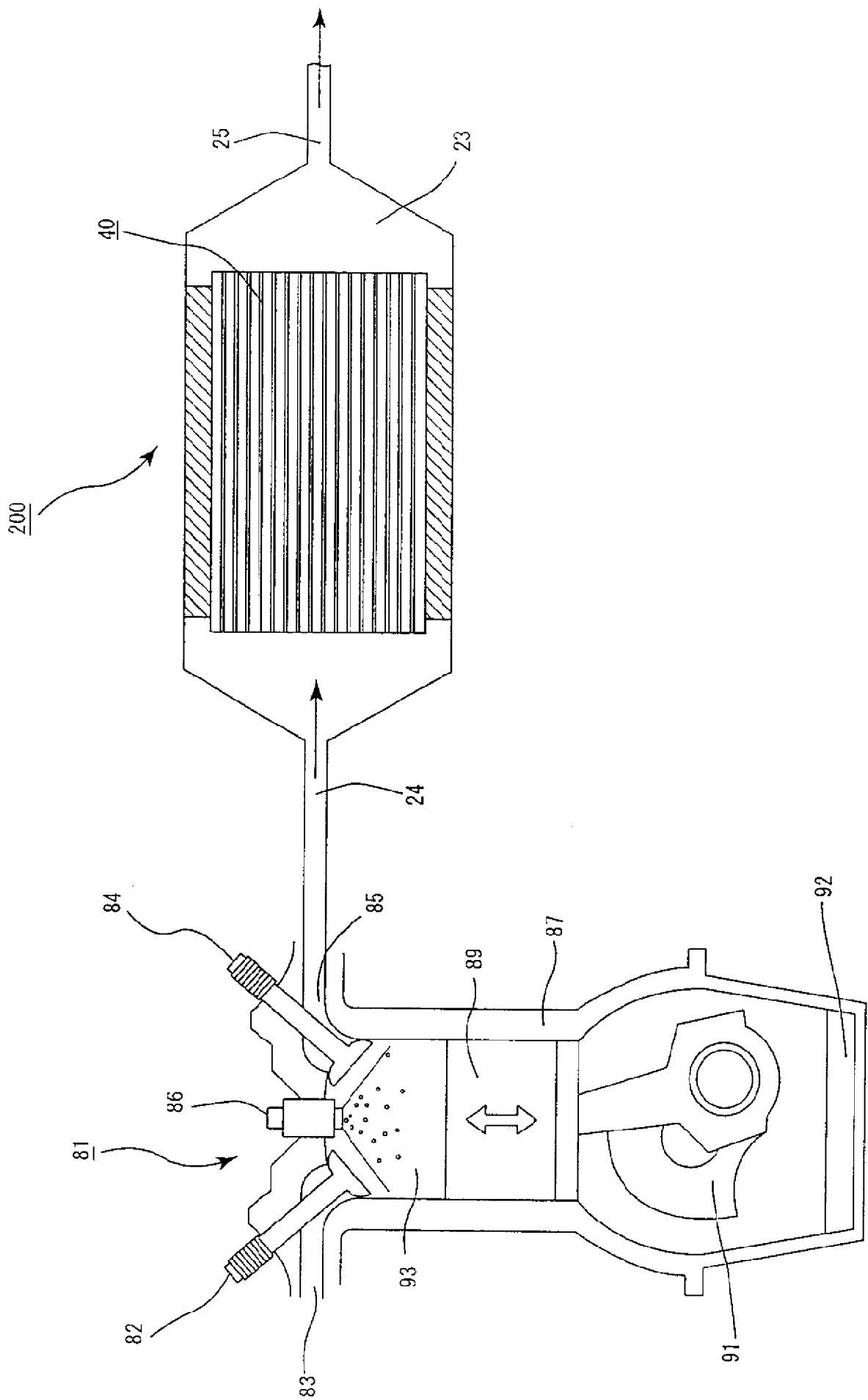
[14] 金属元素を含む化合物からなるエンジンオイル用添加剤を用いた排ガス浄化方法であって、

前記金属元素が酸化されてなる金属酸化物が、内燃機関から排出される排ガス中に

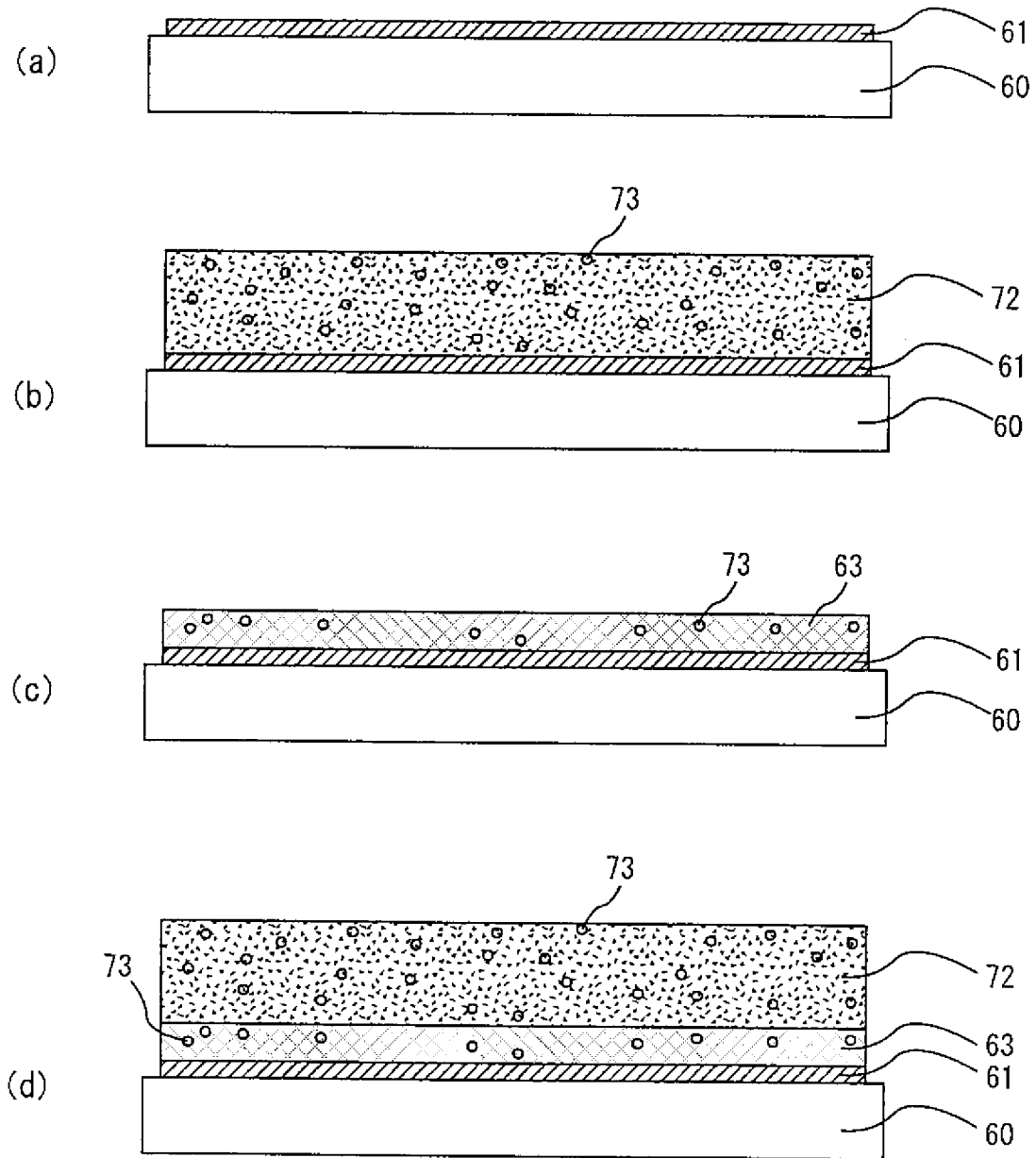
含有されるパーティキュレートマターの燃焼を促進する触媒作用を示すエンジンオイル用添加剤を添加したエンジンオイルを用い、  
内燃機関の燃焼室内に前記金属元素を含む化合物を導入することにより、内燃機関の燃焼室に連結した排ガス浄化装置のフィルタ内に前記金属酸化物を供給し、供給された前記金属酸化物の触媒作用を利用して排ガスを浄化することを特徴とする排ガス浄化方法。

- [15] 前記排ガス浄化装置のフィルタは、セル壁で隔てられた複数のセルが長手方向に沿って形成され、前記セルのいずれか一端が封止材により封止され、前記セル壁を排ガスが通過するように構成されたハニカム構造体からなる請求項14に記載の排ガス浄化方法。

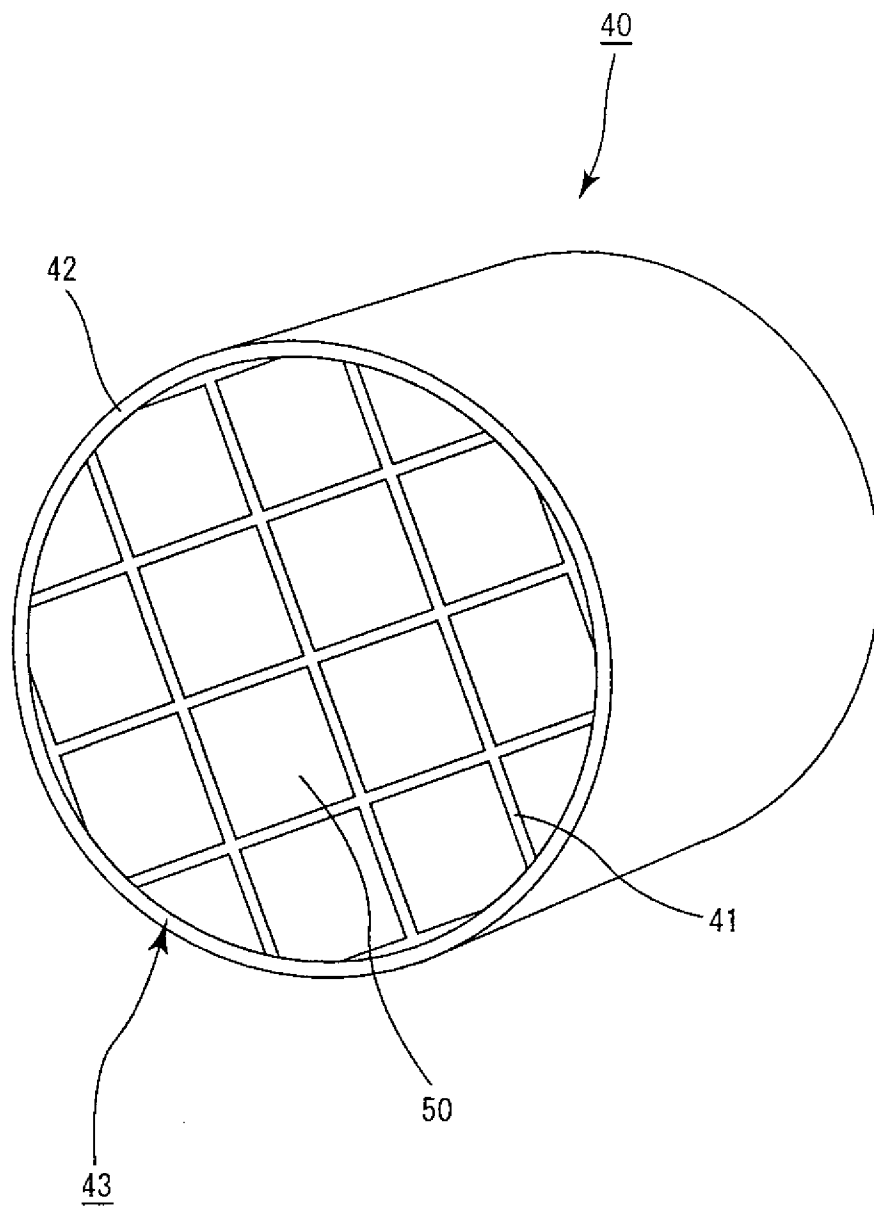
[図1]



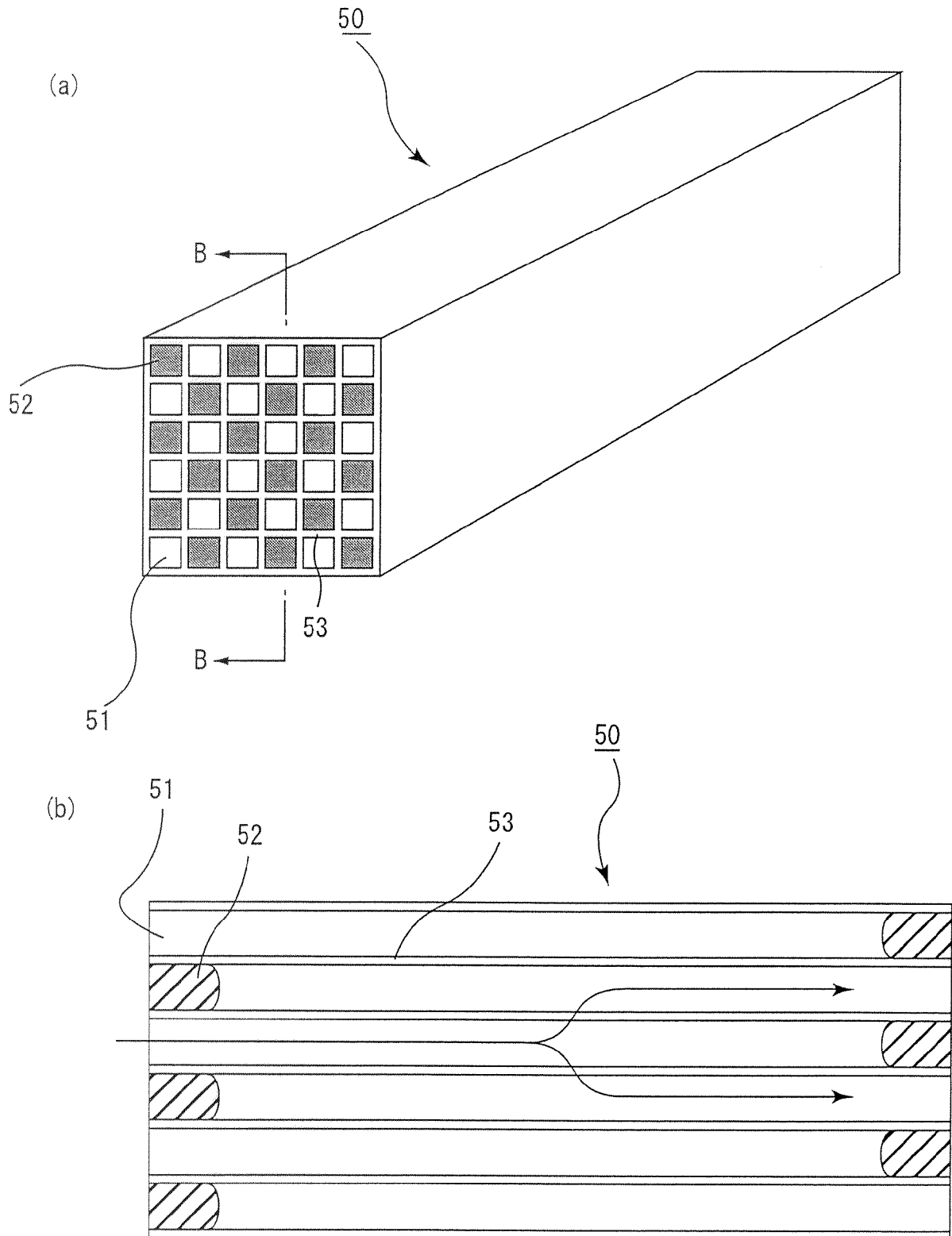
[図2]



[図3]

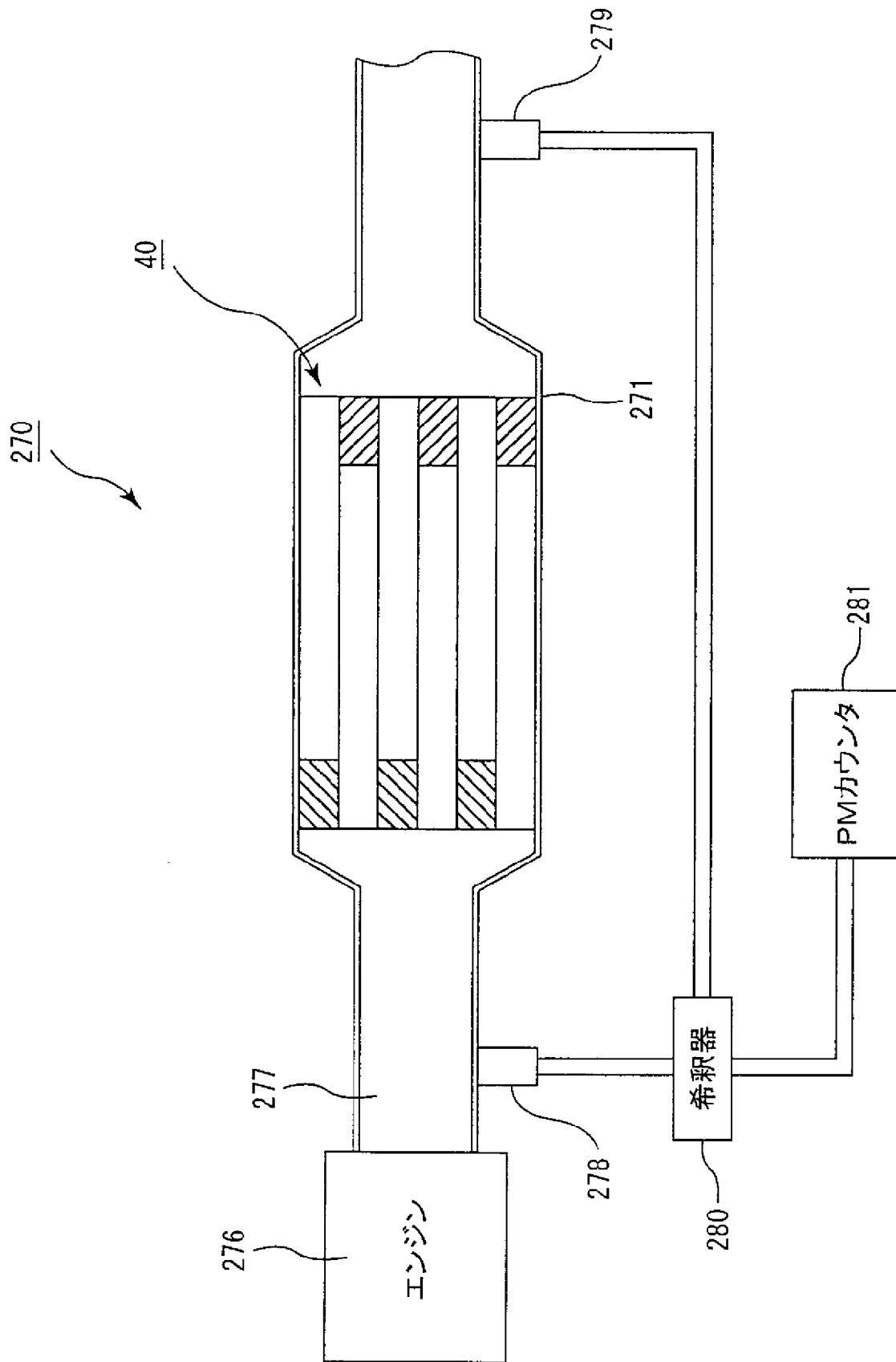


[図4]

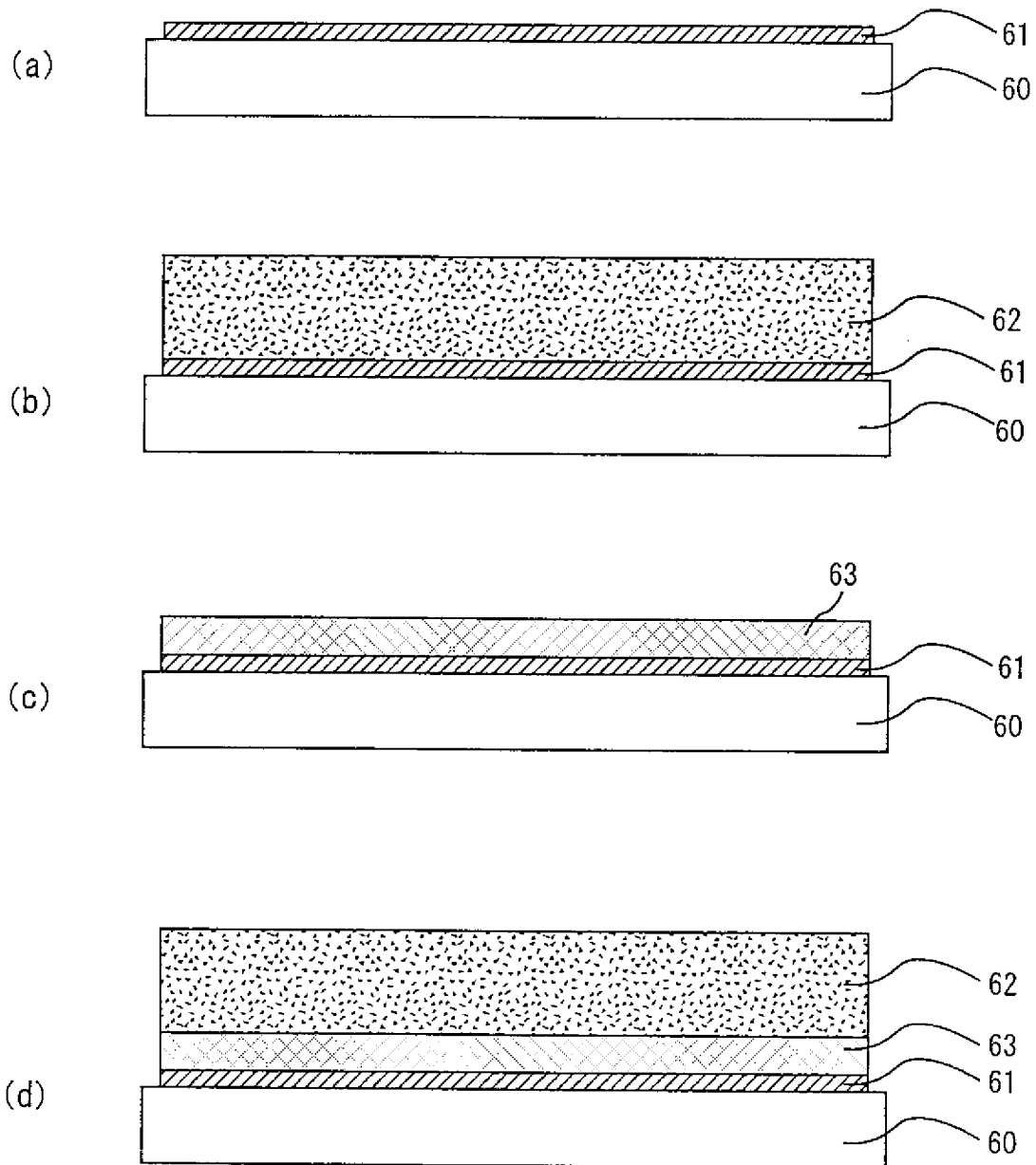


B-B線断面図

[図5]



[図6]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2006/308901

**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)  
C10M171/00, 129/06, 129/14, 129/24, 129/52, 129/70, 139/06, 159/18,  
C10N10/00-10/16, 30/00, 40/25-40/28, F01N3/02-3/05, 3/28, B01D39/14-39/20,  
46/00, 53/94, B01J23/10, 23/14-23/36, 23/70-23/89

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 1996-2006  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

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 A	WO 2004/090319 A2 (RIM, Julius, J.), 21 October, 2004 (21.10.04), & EP 1608864 A2 & US 2004/0194454 A1	1-3, 9-14 15 4-8
X Y A	JP 62-449 A (CIBA-Geigy AG.), 06 January, 1987 (06.01.87), &CA 1260489 A &DE 3688011 T2 &EP 206998 A2 &JP 8-225500 A &US 4732691 A &US 4808755 A &US 4830770 A &US 4886610 A	1-3, 9-14 15 4-8
X Y A	JP 2002-146379 A (Tonen General Sekiyu Kabushiki Kaisha et al.), 22 May, 2002 (22.05.02), (Family: none)	1-3, 9-14 15 4-8

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

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"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 01 August, 2006 (01.08.06)	Date of mailing of the international search report 08 August, 2006 (08.08.06)
---	--

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

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/308901

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 4-202495 A (Tonen Corp.), 23 July, 1992 (23.07.92), (Family: none)	1-3, 8-14 15 4-7
X Y A	JP 2-32196 A (Violet Co., Ltd. et al.), 01 February, 1990 (01.02.90), & DE 68905104 T2 & EP 352067 A1 & SU 1836413 A3 & US 5000863 A	1-5, 12-14 15 6-11
X Y A	JP 46-1381 A (Institut Francais du Petrole des Carburants et Lubrifiants), 21 September, 1971 (21.09.71), &BE 763238 A &DE 2107577 A1 &FR 2077906 A1 &GB 1339056 A &NL 7102412 A &US 3764534 A	1-3, 12-14 15 4-11
X Y A	JP 48-68577 A (Daiichi Pharmaceutical Co., Ltd.), 18 September, 1973 (18.09.73), (Family: none)	1-3, 12-14 15 4-11
X Y A	JP 51-122 B1 (Mobil Oil Corp.), 06 January, 1976 (06.01.76), & CA 909247 A & DE 1770461 A1 & GB 1237581 A	1-3, 12-14 15 4-11
X Y A	JP 1-210498 A (Exxon Research and Engineering Co.), 24 August, 1989 (24.08.89), & EP 323151 A1 & US 4867892 A	1-3, 12-14 15 4-11
Y	JP 2004-167482 A (Ibiden Co., Ltd.), 17 June, 2004 (17.06.04), & WO 2005/044425 A1	15

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2006/308901

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

*C10M171/00(2006.01)i, C10M129/06(2006.01)i, C10M129/14(2006.01)i,  
C10M129/24(2006.01)i, C10M129/52(2006.01)i, C10M129/70(2006.01)i,  
C10M139/06(2006.01)i, C10M159/18(2006.01)i, F01N3/02(2006.01)i,  
F01N3/28(2006.01)i, B01D39/14(2006.01)n, B01D46/00(2006.01)n,  
B01D53/94(2006.01)n, B01J23/10(2006.01)n, B01J23/14(2006.01)n,  
B01J23/16(2006.01)n, B01J23/70(2006.01)n, C10N10/00(2006.01)n,  
C10N30/00(2006.01)n, C10N40/25(2006.01)n*

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

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2006/308901

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See extra sheet.

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee..
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2006/308901

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

The matter common to the invention of claims 1-2 and 14-15 and the invention of claim 3, namely, an additive for engine oil consisting of a compound containing a metal element is publicly known as described in the following reference (A) and falls within the category of prior art. Thus, the matter does not correspond to the special technical feature prescribed in PCT Rule 13.2.

Consequently, between these two invention groups, there is no technical relationship involving identical or corresponding special technical features.

The invention of claims 4-13 involves the above two invention groups.

Therefore, this international application involves two invention groups that are not linked with each other so as to form a single general inventive concept.

Reference A: JP 2000-319679 A (Kabushiki Kaisha Maruyama Seisakusho), 21 November, 2000 (21.11.00)

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. C10M 171/00, 129/06, 129/14, 129/24, 129/52, 129/70, 139/06, 159/18, C10N 10/00-10/16, 30/00, 40/25-40/28, F01N 3/02-3/05, 3/28, B01D 39/14-39/20, 46/00, 53/94, B01J 23/10, 23/14-23/36, 23/70-23/89			
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 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006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 請求の範囲の番号	
X Y A	WO 2004/090319 A2 (RIM, Julius, J.), 2004. 10. 21 & EP 1608864 A2 & US 2004/0194454 A1	1-3, 9-14 15 4-8	
<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。	
* 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 01. 08. 2006		国際調査報告の発送日 08. 08. 2006	
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) 山本 昌広	4V 9280
		電話番号 03-3581-1101	内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	J P 62-449 A (チバーガイギー アクチエンゲゼルシヤフト), 1987. 01. 06 &CA 1260489 A &DE 3688011 T2 &EP 206998 A2 &JP 8-225500 A &US 4732691 A &US 4808755 A &US 4830770 A &US 4886610 A	1-3, 9-14 15 4-8
X Y A	J P 2002-146379 A (東燃ゼネラル石油株式会社 外1名), 2002. 05. 22 (ファミリーなし)	1-3, 9-14 15 4-8
X Y A	J P 4-202495 A (東燃株式会社), 1992. 07. 23 (ファミリーなし)	1-3, 8-14 15 4-7
X Y A	J P 2-32196 A (株式会社ヴァイオレット 外1名), 1990. 02. 01 &DE 68905104 T2 &EP 352067 A1 &SU 1836413 A3 &US 5000863 A	1-5, 12-14 15 6-11
X Y A	J P 46-1381 A (アンステイユ・フランセ・テュ・パトロール・テ・カルビユラン・エ・リエヴリフイアン), 1971. 09. 21 &BE 763238 A &DE 2107577 A1 &FR 2077906 A1 &GB 1339056 A &NL 7102412 A &US 3764534 A	1-3, 12-14 15 4-11

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 請求の範囲の番号
X Y A	JP 48-68577 A (第一製薬株式会社), 1973.09.18 (ファミリーなし)	1-3, 12-14 15 4-11
X Y A	JP 51-122 B1 (モービル・オイル・コーポレーション), 1976.01.06 &CA 909247 A &DE 1770461 A1 &GB 1237581 A	1-3, 12-14 15 4-11
X Y A	JP 1-210498 A (エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング・カンパニー), 1989.08.24 &EP 323151 A1 &US 4867892 A	1-3, 12-14 15 4-11
Y	JP 2004-167482 A (イビデン株式会社), 2004.06.17 &WO 2005/044425 A1	15

## 発明の属する分野の分類

C10M171/00(2006.01)i, C10M129/06(2006.01)i, C10M129/14(2006.01)i,  
C10M129/24(2006.01)i, C10M129/52(2006.01)i, C10M129/70(2006.01)i,  
C10M139/06(2006.01)i, C10M159/18(2006.01)i, F01N3/02(2006.01)i, F01N3/28(2006.01)i,  
B01D39/14(2006.01)n, B01D46/00(2006.01)n, B01D53/94(2006.01)n, B01J23/10(2006.01)n,  
B01J23/14(2006.01)n, B01J23/16(2006.01)n, B01J23/70(2006.01)n, C10N10/00(2006.01)n,  
C10N30/00(2006.01)n, C10N40/25(2006.01)n

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
  
2.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
  
3.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

## 特別ページ参照

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。

## 第Ⅲ欄の続き

請求の範囲1-2、14-15に記載された発明と、請求の範囲3に記載された発明に共通する事項である、金属元素を含む化合物からなるエンジンオイル用添加剤は、下記文献Aに記載されているように公知であり、先行技術の域を出ないから、PCT規則13.2に規定する特別な技術的特徴に該当しない。

したがって、これらの2の発明群の間には、同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係は存在しない。

また、請求の範囲4-13に記載された発明は、上記の2の発明群を含むものである。

よって、この国際出願は、単一の一般的発明概念を形成するように連関していない2の発明群を含むものである。

文献A：JP 2000-319679 A (株式会社丸山製作所)，  
2000. 11. 21