

(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
2016 年 7 月 21 日(21.07.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/114401 A1

(51) 国際特許分類:

C10M 161/00 (2006.01) C10M 159/18 (2006.01)
C10M 125/22 (2006.01) C10N 10/04 (2006.01)
C10M 133/56 (2006.01) C10N 10/12 (2006.01)
C10M 135/18 (2006.01) C10N 20/02 (2006.01)
C10M 137/10 (2006.01) C10N 20/04 (2006.01)
C10M 139/00 (2006.01) C10N 30/06 (2006.01)
C10M 145/14 (2006.01) C10N 40/25 (2006.01)
C10M 149/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/051189

(22) 国際出願日: 2016 年 1 月 15 日(15.01.2016)

(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 2015-006081 2015 年 1 月 15 日(15.01.2015) JP

(71) 出願人: 出光興産株式会社(IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 葛西 杜継(KASAI, Moritsugu); 〒2990107 千葉県市原市姉崎海岸 2 4 番地 4 Chiba (JP).

(74) 代理人: 大谷 保(OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 虎ノ門 E S

ビル 7 階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

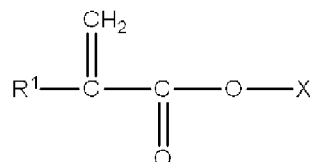
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: LUBRICATING OIL COMPOSITION

(54) 発明の名称: 潤滑油組成物



(1)

(57) Abstract: A lubricating oil composition to be used in internal combustion engines having sliding mechanisms provided with piston rings and liners, the lubricating oil composition containing a base oil, (A) poly(meth)acrylate, and (B) an organic molybdenum compound, wherein: the (A) poly(meth)acrylate contains repeating units derived from (meth)acrylate represented by formula (1), and contains a polymer (A1) having a mass-average molecular weight of 1,000-500,000; and the (B) organic-molybdenum-compound content in the entire composition is 0.01-0.2 mass% in terms of molybdenum atoms. (In the formula, R¹ is a hydrogen atom or a methyl group, X is a hydrogen atom, a C1-60 hydrocarbon group, or a C1-60 hydrocarbon group containing a functional group.)

(57) 要約: 基油、(A) ポリ(メタ)アクリレート、及び(B)有機モリブデン化合物を含む、ピストンリング及びライナーを備えた摺動機構を有する内燃機関に用いられる潤滑油組成物であって、該(A)ポリ(メタ)アクリレートは、下記式(1)で表される(メタ)アクリレートから誘導される繰り返し単位を含み、かつ、質量平均分子量が1,000~500,000であるポリマー(A1)を含み、また組成物全量における該(B)有機モリブデン化合物の含有量が、モリブデン原子換算で0.01~0.2質量%である潤滑油組成物を提供する。(式中、R¹は、水素原子又はメチル基であり、Xは、水素原子、炭素数1~60の炭化水素基、又は官能基を含む炭素数1~60の炭化水素基である。)



WO 2016/114401 A1

明 細 書

発明の名称：潤滑油組成物

技術分野

[0001] 本発明は潤滑油組成物、特にピストンリング及びライナーを備えた摺動機構を有する内燃機関の摩擦低減に好適な潤滑油組成物に関する。

背景技術

[0002] 環境負荷低減の観点から、地球温暖化に対応すべく自動車から排出されるCO₂の削減が望まれ、自動車等の内燃機関用潤滑油に対してもさらなる省燃費性の向上が要求されている。内燃機関用潤滑油の省燃費性向上に対しては、流体潤滑領域での摩擦低減を目的として、潤滑油の組成面からの改善、及び低粘度化が進んでいる（例えば、特許文献1、2等）。しかし、単純に潤滑油を低粘度化させるだけでは、ピストンリングとライナーとの間の摺動などの過酷な潤滑条件における潤滑性不良（摩擦摩耗増加）が懸念されるため、さらなる潤滑油の最適処方技術が求められていた。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第5044093号公報

特許文献2：特許第4643030号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上述の通り、内燃機関用潤滑油の省燃費性向上の観点からは、流体潤滑領域での摩擦抵抗低減（実用域での粘度低減）のため低粘度化に関する検討が進んできている。しかし、ピストンリングとライナーとの間の摺動に対する潤滑においては、流体潤滑領域と境界潤滑領域とが混在しており、単純にエンジン油を低粘度化すると境界潤滑が支配的となり、摩擦抵抗が増大することが懸念される。そこで、ピストンリングとライナーとの間の摺動部分に対して、優れた低摩擦特性を付与しうる最適処方の潤滑油組成物が求められる

。

すなわち、本発明の課題は、ピストンリング及びライナーを備えた摺動機構を有する内燃機関において、上記摺動機構の摩擦低減に好適な潤滑油組成物を提供することにある。

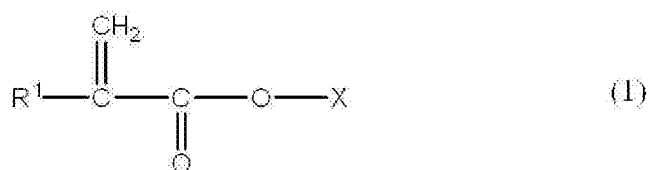
課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討の結果、潤滑油組成物として、潤滑油基油、(A) 特定のポリ(メタ)アクリレート、及び(B) 有機モリブデン化合物を含有する潤滑油組成物を用いることにより、流体潤滑領域及び境界潤滑領域のいずれにおいても摩擦抵抗低減効果を有し、潤滑性を向上させることができ、その結果、ピストンリング及びライナーを備えた摺動機構を有する内燃機関に使用した場合においても、その熱負荷増大に対して、摩擦抵抗を大きく低減させることができ、潤滑性を維持することができることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、以下の通りである。

[0006] [1] 基油、(A) ポリ(メタ)アクリレート、及び(B) 有機モリブデン化合物を含む、ピストンリング及びライナーを備えた摺動機構を有する内燃機関に用いられる潤滑油組成物であって、該(A) ポリ(メタ)アクリレートは、下記式(1)で表される(メタ)アクリレートから誘導される繰り返し単位を含み、かつ、質量平均分子量が1,000～500,000であるポリマー(A1)を含み、前記組成物全量における該(B) 有機モリブデン化合物の含有量が、モリブデン原子換算で0.01～0.20質量%である潤滑油組成物。

[化1]



(式中、R¹は、水素原子又はメチル基であり、Xは、水素原子、炭素数1～

60の炭化水素基、又は官能基を含む炭素数1～60の炭化水素基である。
)

〔2〕ピストンリング及びライナーを備えた摺動機構を有し、該摺動機構の摺動部に、〔1〕に記載の潤滑油組成物が存在する内燃機関。

〔3〕内燃機関における、ピストンリング及びライナーを備えた摺動機構の潤滑方法であって、該ピストンリング及びライナーを、上記〔1〕に記載の潤滑油組成物を用いて潤滑する内燃機関の潤滑方法。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、ピストンリング及びライナーを備えた摺動機構を有する内燃機関において、上記摺動機構の摩擦低減に好適な潤滑油組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]ピストンリングとライナーとの間の摩擦力を測定する浮動ライナー試験機の概略を示す模式図である。

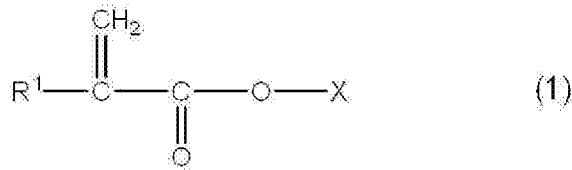
発明を実施するための形態

[0009] 以下、本実施形態をさらに詳細に説明する。

[潤滑油組成物]

本実施形態の潤滑油組成物は、基油、(A)ポリ(メタ)アクリレート、及び(B)有機モリブデン化合物を含む、ピストンリング及びライナーを備えた摺動機構を有する内燃機関に用いられる潤滑油組成物であって、該(A)ポリ(メタ)アクリレートは、下記式(1)で表される(メタ)アクリレートから誘導される繰り返し単位を含み、かつ、質量平均分子量が1,000～500,000であるポリマー(A1)を含み、前記組成物全量における該(B)有機モリブデン化合物の含有量が、モリブデン原子換算で0.01～0.20質量%である、潤滑油組成物である。

[化2]



(式中、 R^1 は、水素原子又はメチル基であり、 X は、水素原子、炭素数1～60の炭化水素基、又は官能基を含む炭素数1～60の炭化水素基である。

)

[0010] (基油)

本実施形態の潤滑油組成物に用いられる基油としては特に制限はなく、鉱油及び／又は合成油からなる基油がいずれも使用できる。基油の100℃における動粘度が10 mm²/s以下であることが好ましく、7 mm²/s以下であることがより好ましい。100℃における動粘度が10 mm²/s以下であれば、流体潤滑領域での摩擦係数が高くなることなく、省燃費性を達成できる。一方、100℃における動粘度は、1.5 mm²/s以上であることが好ましく、2.5 mm²/s以上であることがより好ましい。100℃における動粘度が1.5 mm²/s以上であれば、内燃機関の動弁系、ピストン、リングや軸受等の摺動部において必要な耐摩耗性等の潤滑性を確保することができる。

[0011] 鉱油系基油としては、例えば原油を常圧蒸留し、あるいは常圧蒸留して得られる常圧残油を減圧蒸留して得られた留分を、溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、水素化精製等の処理を1つ以上行って精製したもの、あるいは鉱油系ワックスやフィッシャートロピッシュプロセス等により製造されるワックス（ガストゥリキッドワックス）を異性化することによって製造される基油等がいずれも挙げられる。

これらの鉱油系基油は、粘度指数が90以上であることが好ましく、100以上であることがより好ましく、120以上であることがさらに好ましい。粘度指数が上記値以上であれば、組成物の低温粘度を低くすることにより

省燃費を図り、かつ高温粘度を高くすることができるため、高温での潤滑性が確保できる。なお、粘度指数は、J I S K 2 2 8 3 に準拠して測定することができる。

[0012] また、鉱油系基油の芳香族分 ($\%C_A$) は、3.0 以下が好ましく、2.0 以下であることがより好ましく、1.0 以下であることがさらに好ましい。また、硫黄分は、100 質量 ppm 以下であることが好ましく、50 質量 ppm 以下であることがより好ましい。芳香族分が 3.0 以下であり、硫黄分が 100 質量 ppm 以下であれば、組成物の酸化安定性を良好に保つことができる。

一方、合成油基油としては、例えばポリブテン又はその水素化物、1-デセンオリゴマー等のポリ α -オレフィン又はその水素化物、ジ-2-エチルヘキシルアジペート、ジ-2-エチルヘキシルセバケート等のジエステル、トリメチロールプロパンカプリレート、ペンタエリスリトール-2-エチルヘキサノエート等のポリオールエステル、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン等の芳香族系合成油、ポリアルキレングリコール、又はこれらの混合物が例示できる。

本実施形態では、基油として、鉱油系基油、合成油基油又はこれらの中から選ばれる2種以上の任意混合物等がいずれも使用できる。

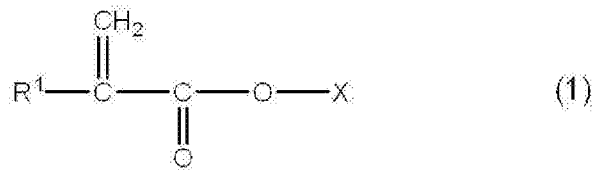
本実施形態の潤滑油組成物における、基油の含有量は、60 質量%以上であることが好ましく、70 質量%以上であることがより好ましく、75 質量%以上であることがさらに好ましく、また、98 質量%以下であることが好ましく、95 質量%以下であることがより好ましく、90 質量%以下であることがさらに好ましい。

[0013] ((A) ポリ(メタ)アクリレート)

本実施形態の潤滑油組成物は、特にピストンリング及びライナーを備えた摺動機構において優れた摩擦低減効果を付与すべく、下記式(1)で表される(メタ)アクリレートから誘導される繰り返し単位を含み、質量平均分子量が1,000以上500,000以下であるポリマー(A1)を含む(A

) ポリ（メタ）アクリレートを含む。

[化3]



（式中、 R^1 は、水素原子又はメチル基であり、 X は、水素原子、炭素数1～60の炭化水素基、又は官能基を含む炭素数1～60の炭化水素基である。

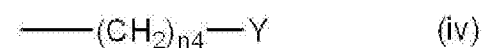
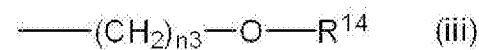
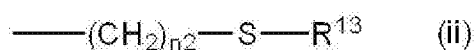
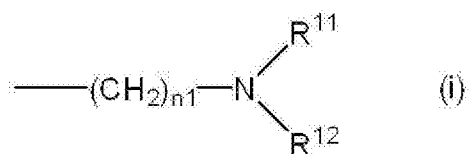
)

尚、本明細書中においてポリ（メタ）アクリレートとは、ポリアクリレート及び／又はポリメタクリレートを示す。

（A）ポリ（メタ）アクリレートは一種で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0014] 上記式（1）における X としては、炭素数1～30の炭化水素基、又は、下記式（i）、（ii）、（iii）及び（iv）のいずれかで表される基が好ましい。

[化4]



（式中、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{14}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～30の直鎖状炭化水素基、炭素数1～30の分岐状炭化水素基、ヘテロ原子を含む炭素数1～30の直鎖状炭化水素基、又はヘテロ原子を含む炭素数1～30の分岐状炭化水素基である。

$n_1 \sim n_4$ は、それぞれ独立に、1～30の整数である。

Yは、アリール基、ヘテロ環基、エステル基、アミド基又はカーバメート基である。）

[0015] (A) ポリ(メタ)アクリレートに含まれるポリマー(A1)は、以下の(A11)及び／又は(A12)であることが好ましい。以下、詳述する。

(A) ポリ(メタ)アクリレートが、式(1)中のXが、上記式(i)、(ii)、(iii)及び(iv)のいずれかで表される基である官能基含有(メタ)アクリレート(a)に由来の単位を有するポリマー(A11)を含むことが好ましい。当該(A11)においては、上記式(1)におけるXが、上記式(iii)で表される基を有することがより好ましく、上記式(iii)で表され、かつ R^{14} が水素原子である基を有することがさらに好ましく、上記式(iii)で表され、 R^{14} が水素原子であり、かつ n_3 が1～5である基を有することが特に好ましい。当該ポリマー(A11)は、(A)ポリ(メタ)アクリレート中、好ましくは70～100質量%、より好ましくは80～100質量%、さらに好ましくは90～100質量%含まれる。

[0016] また、上記(A)ポリ(メタ)アクリレートとして、上記式(1)におけるXが、上記式(i)、(ii)、(iii)又は(iv)で表される官能基含有(メタ)アクリレート(a)に由来の単位と、上記式(1)におけるXが、炭素数1～30の炭化水素基であるヒドロカルビル(メタ)アクリレート(b)に由来の単位とを有する共重合体(A12)を含むことが好ましい。官能基含有(メタ)アクリレート(a)に由来の単位と、ヒドロカルビル(メタ)アクリレート(b)に由来の単位との共重合比[(a)/(b)]は、10:90～90:10であることが好ましく、20:80～80:20であることがより好ましく、30:70～70:30であることが特に好ましい。

当該共重合体(A12)は、(A)ポリ(メタ)アクリレート中、好ましくは70～100質量%、より好ましくは80～100質量%、さらに好ま

しくは90～100質量%含まれる。

上記(A)ポリ(メタ)アクリレートが、上記ポリマー(A11)及び共重合体(A12)の双方を含む場合には、重合体(A11)と共重合体(A12)の合計含有量が、(A)ポリ(メタ)アクリレート中、好ましくは70～100質量%、より好ましくは80～100質量%、さらに好ましくは90～100質量%となるように調製する。

なお、上記ポリマー(A11)及び共重合体(A12)以外のポリマー(A1)としては、一般的に粘度指数向上剤や流動点降下剤として使用される、Xが炭素数1～60の炭化水素アルキル基であるメタ(アクリレート)単位のみから構成される重合体(ポリ(メタ)アクリレート)が挙げられる。

[0017] なお、質量平均分子量(Mw)は、たとえば下記の方法により測定することができる。すなわち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により、下記の装置及び条件で、ポリスチレン換算の質量平均分子量を測定し、当該測定値を、質量平均分子量(Mw)とすることができる。

<GPC測定装置>

カラム : Shodex LF-404

検出器 : 液体クロマトグラム用RI検出器 WATERS 150C

<測定条件>

溶媒 : クロロホルム

測定温度 : 40℃

流速 : 0.3ml/分

試料濃度 : 0.2mg/ml

注入量 : 5μl

[0018] 上記(A)ポリ(メタ)アクリレートは、その質量平均分子量が1,000以上500,000以下である。質量平均分子量が1,000より低い場合、特にピストンリング及びライナーを備えた摺動機構における摩擦低減効果が低く、また、500,000を超える場合は、高温側での摩擦低減効果

が得ることが難しく、安定してその効果を維持することが困難である。この観点から、上記（Ａ）ポリ（メタ）アクリレートの質量平均分子量は、５，０００以上２００，０００以下であることが好ましく、１０，０００以上１２０，０００以下であることがより好ましく、２０，０００以上８０，０００以下であることがさらに好ましく、２０，０００以上７０，０００以下であることが特に好ましく、３０，０００以上７０，０００以下であることが最も好ましい。

[0019] 上記（Ａ）ポリ（メタ）アクリレートの含有量は、組成物全量に基づき、０．０１質量％以上１０質量％以下の範囲で選択することが好ましい。この量が０．０１質量％以上であれば、特にピストンリング及びライナーを備えた摺動機構における優れた摩擦低減効果が得られ、１０質量％以下であれば、低温時の粘度が高くなる問題もなく優れた摩擦低減効果が得られ、安定してその効果を維持することができる。上記観点から、（Ａ）ポリ（メタ）アクリレートの含有量は、組成物全量に基づき、より好ましくは０．０５質量％以上５．０質量％以下であり、さらに好ましくは０．１質量％以上２．０質量％以下である。

[0020] （（Ｂ）有機モリブデン化合物）

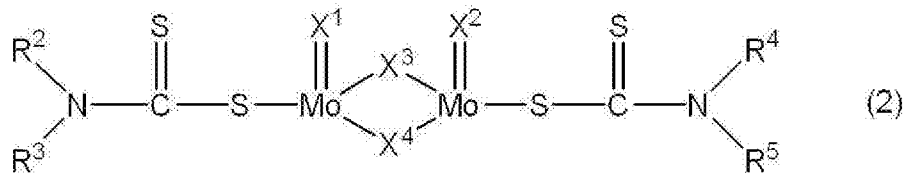
本実施形態の潤滑油組成物は、特にピストンリング及びライナーを備えた摺動機構において優れた摩擦低減効果を付与すべく、（Ｂ）有機モリブデン化合物を含有する。

上記（Ｂ）有機モリブデン化合物としては、例えば、モリブデン・アミン錯体、モリブデンジチオカーバメート、三核モリブデン－硫黄化合物、モリブデンジチオフォスフェート等が挙げられ、モリブデンジチオカーバメートが好ましく用いられる。

上記モリブデンジチオカーバメートとしては、例えば、下記式（２）で示されるものが挙げられる。

[0021]

[化5]



[0022] ここで、上記式(2)において、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^5$ は、好ましくは炭素数4～22の炭化水素基であり、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキルアリール基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基等である。これらの中でも、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^5$ は炭素数4～18の分枝鎖または直鎖のアルキル基またはアルケニル基が好ましく、基油との溶解性や容易に使用できるという点において、炭素数8～13のアルキル基がより好ましい。例えば、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、イソノニル基、*n*-デシル基、イソデシル基、ドデシル基、トリデシル基、イソトリデシル基等が挙げられる。また、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^5$ は、互いに同一であってもよいし、異なってもよいが、 R^2 および R^3 と、 R^4 および R^5 が異なるアルキル基であると、基油への溶解性、貯蔵安定性および摩擦低減能の持続性が向上する。

また、上記式(2)においては、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^4$ は各々硫黄原子または酸素原子であり、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^4$ の全てが硫黄原子あるいは酸素原子であってもよい。ここで、硫黄原子と酸素原子の比が、硫黄原子/酸素原子=1/3～3/1、更には1.5/2.5～3/1であることが耐腐食性の面や、基油に対する溶解性を向上させる上で好ましい。

(B)成分としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0023] 本実施形態の潤滑油組成物における(B)有機モリブデン化合物の含有量は、組成物全量におけるモリブデン原子換算で0.01～0.20質量%であり、好ましくは0.015～0.15質量%であり、より好ましくは0.02～0.12質量%であり、さらに好ましくは0.03～0.10質量%であり、特に好ましくは0.04～0.10質量%である。上記(B)有機モリブデン化合物の含有量が、組成物全量におけるモリブデン原子換算で0

、0.1質量%以上であると、特にピストンリング及びライナーを備えた摺動機構における摩擦低減効果、とりわけ混合潤滑領域における摩擦低減効果が良好となり、0.20質量%以下であると、含有量に見合う摩擦低減効果が得られる。

上記（B）有機モリブデン化合物の含有量は、J P I - 5 S - 3 8 - 9 2 に準拠して測定する。

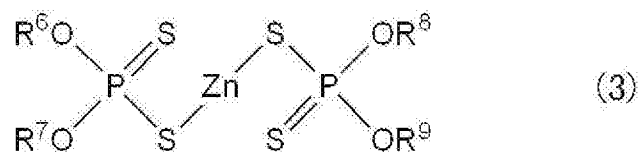
[0024] また、本実施形態の潤滑油組成物は、上記（A）ポリ（メタ）アクリレートの含有量（質量%）と、前記（B）有機モリブデン化合物の含有量（モリブデン原子換算、質量%）との質量比〔（A）ポリ（メタ）アクリレートの含有量／（B）有機モリブデン化合物の含有量（モリブデン原子換算）〕が、1.0～5.0であることが好ましく、2.0～4.0であることがより好ましく、2.5～3.0であることがさらに好ましい。上記（A）ポリ（メタ）アクリレートの含有量と、前記（B）有機モリブデン化合物の含有量（モリブデン原子換算）との質量比が前記範囲内の場合、油中にカーボンスラッジが増加した状況においても、良好な耐摩耗性を発現しやすい。

[0025] （（C）有機リン化合物）

本実施形態の潤滑油組成物は、さらに（C）有機リン化合物を含有することが好ましい。

（C）有機リン化合物としては、ジアルキルジチオリン酸金属（Zn、Pb、Sb、Moなど）塩が好ましく、ジアルキルジチオリン酸亜鉛又はジアルキルジオキソリン酸亜鉛がより好ましく、特にジアルキルジチオリン酸亜鉛が好ましく、とりわけ下記式（3）で表されるものが好ましい。

[化6]



（式中、R⁶～R⁹は、それぞれ独立に、炭素数6～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、及び炭素数6～20の直鎖状、分岐状又は環状のアル

ケニル基から選ばれる何れか一種を示す。)

[0026] 上記式(3)の $R^6 \sim R^9$ のアルキル基又はアルケニル基の炭素数は、8～18であることが好ましく、10～14であることがより好ましく、12がさらに好ましい。また、上記式(3)の $R^6 \sim R^9$ は、アルキル基であることが好ましい。

[0027] $R^6 \sim R^9$ におけるアルキル基としては、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、及びイコシル基が挙げられ、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。また、アルケニル基としては、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセニル基、ノナデセニル基、及びイコセニル基が挙げられるが、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、二重結合の位置も任意である。

上記式(3)において、 $R^6 \sim R^9$ は、たがいに同じであってもよいし、異なってもよいが、製造上の容易さの観点から、同一であるものが好ましい。

これらの中ではラウリル基等のドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、ステアリル基等のオクタデシル基、イコシル基、オレイル基等のオクタデセニル基が好ましいが、ラウリル基が最も好ましい。

上記ジアルキルジチオリン酸亜鉛は、一種又は二種以上のものを用いることができる。

[0028] 本実施形態の潤滑油組成物における(C)有機リン化合物の合計含有量は、組成物全量基準で0.1～10質量%であることが好ましく、0.5～5.0質量%であることがより好ましく、1.0～3.0質量%であることがさらに好ましい。

[0029] (金属系清浄剤)

本実施形態の潤滑油組成物は、金属系清浄剤を含有することが好ましい。金属系清浄剤としては、例えば、アルカリ金属（ナトリウム（Na）、カリウム（K）等）又はアルカリ土類金属（カルシウム（Ca）、マグネシウム（Mg）、バリウム（Ba）等）のスルホネート、フェネート、サリシレート、ナフテネート等が挙げられる。本実施形態においては、金属系清浄剤として、アルカリ土類金属、とりわけカルシウム（Ca）系、及びマグネシウム（Mg）系から選ばれるいずれか一種以上の金属系清浄剤が好ましく、これらのスルホネート、フェネート、サリシレートが特に好ましく用いられる。これらは単独で又は複数種を組合せて使用できる。

[0030] 前記金属系清浄剤は、中性塩、塩基性塩、及び過塩基性塩のいずれであってもよい。これらの金属系清浄剤の全塩基価及び含有量は、要求される潤滑油の性能に応じて任意に選択できる。前記金属系清浄剤の全塩基価は、過塩素酸法で通常500mg KOH/g以下、好ましくは20mg KOH/g以上400mg KOH/g以下である。また、金属系清浄剤の含有量は、通常、潤滑油組成物全量基準で0.1質量%以上10質量%以下であり、潤滑油組成物全量に対する金属系清浄剤由来の金属原子換算の合計量で、0.05質量%以上0.40質量%以下、好ましくは、0.10質量%以上0.30質量%以下、さらに好ましくは0.10質量%以上0.25質量%以下、よりさらに好ましくは0.12質量%以上0.23質量%以下である。金属系清浄剤の含有量が上記範囲であることにより、油中にカーボンスラッジが増加した状況においても、良好な耐摩耗性を発現しやすい。

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。

[0031] （ポリブテニルコハク酸イミドおよび／またはポリブテニルコハク酸イミドホウ素化物）

本実施形態の潤滑油組成物は、ポリブテニルコハク酸イミドおよび／またはポリブテニルコハク酸イミドホウ素化物を、無灰分散剤として含有するこ

とが好ましい。

上記のポリブテニルコハク酸イミドは、数平均分子量が900以上3,500以下のポリブテニル基を有し、通常、ポリブテンと無水マレイン酸との反応で得られるポリブテニルコハク酸無水物、又はそれを水添して得られるアルキルコハク酸無水物を、ポリアミンと反応させることによって得られる。

ポリアミンとしては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ペンチレンジアミン等の単ージアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ジ（メチルエチレン）トリアミン、ジブチレントリアミン、トリブチレンテトラミン、ペンタペンチレンヘキサミン等のポリアルキレンポリアミン、アミノエチルピペラジン等のピペラジン誘導体を挙げることができる。

[0032] また、上記のポリブテニルコハク酸イミドの他に、そのホウ素化物及び／又はこれらを有機酸で変性したものをを用いてもよい。ポリブテニルコハク酸イミドのホウ素化物は、常法により製造したものを使用することができる。例えば、前述のようにポリブテニルコハク酸無水物とした後、更に上述のポリアミンと酸化ホウ素、ハロゲン化ホウ素、ホウ酸、ホウ酸無水物、ホウ酸エステル、ホウ素酸のアンモニウム塩等のホウ素化合物を反応させて得られる中間体と反応させてイミド化させることによって得られる。

[0033] ポリブテニルコハク酸イミドおよび／またはポリブテニルコハク酸イミドホウ素化物は、各々単独で又は複数種を組合せて使用できる。

ポリブテニルコハク酸イミドおよび／またはポリブテニルコハク酸イミドホウ素化物の含有量は、潤滑油組成物全量基準で、好ましくは0.5質量%以上15質量%以下、より好ましくは1質量%以上10質量%以下である。上記範囲にあると、油中にカーボンスーツが増加した状況においても、良好な耐摩耗性を発現しやすく、また、他の添加剤による耐摩耗性向上効果を減少させることもない。前記ポリブテニルコハク酸イミドおよび／またはポリ

ブテニルコハク酸イミドホウ素化物の合計含有量は、該コハク酸イミド化合物由来の窒素含有量として潤滑油組成物全量基準で、0.02質量%以上0.40質量%以下であることが好ましく、0.04質量%以上0.40質量%以下であることがより好ましく、0.04質量%以上0.15質量%以下であることがよりさらに好ましい。さらに、前記コハク酸イミド化合物がそのホウ素化物を含む場合には、該ホウ素化物由来のホウ素含有量が、組成物全量基準で0.005質量%以上0.3質量%以下であることが好ましく、0.01質量%以上0.3質量%以下であることがさらに好ましく、0.01質量%以上0.08質量%以下が特に好ましい。ホウ素含有量がこの範囲にあると、良好な清浄性、分散性を得ることができる。

[0034] (その他の添加剤)

本実施形態の潤滑油組成物には、上述の各種添加剤に加えて、さらに耐摩耗剤や極圧剤、酸化防止剤、摩擦調整剤、流動点降下剤、防錆剤、不活性化剤、消泡剤等を配合することができる。また、前述の(A)ポリ(メタ)アクリレート、(B)有機モリブデン化合物、及び(C)有機リン化合物以外の粘度指数向上剤、摩擦低減剤等を含有していてもよい。

[0035] 耐摩耗剤や極圧剤としては、従来、エンジン油に使用されている公知の耐摩耗剤や極圧剤の中から任意のものを適宜選択して用いることができる。

例えば、ジチオカルバミン酸金属(Zn、Pb、Sb、Moなど)塩、ナフテン酸金属(Pbなど)塩、脂肪酸金属(Pbなど)塩、ホウ素化合物、リン酸エステル、亜リン酸エステル、アルキルヒドロゲンホスファイト、リン酸エステルアミン塩、リン酸エステル金属塩(Znなど)、ジスルフィド、硫化油脂、硫化オレフィン、ジアルキルポリスルフィド、ジアリールアルキルポリスルフィド、ジアリールポリスルフィドなどが挙げられる。これらの耐摩耗剤、及び極圧剤は、単独で又は複数種を任意に組合せて使用することができるが、通常その含有量は、潤滑油組成物全量基準で0.1質量%以上5質量%以下の範囲である。

[0036] 酸化防止剤としては、従来、エンジン油に使用されている公知の酸化防止

剤の中から任意のものを適宜選択して用いることができ、フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、モリブデン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤等を好適に使用することができる。具体的には、アルキル化ジフェニルアミン、フェニル- α -ナフチルアミン、アルキル化フェニル- α -ナフチルアミン等のアミン系酸化防止剤、2, 6-ジ-*tert*-ブチルフェノール、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-*tert*-ブチルフェノール)、イソオクチル-3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート等のフェノール系酸化防止剤、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート等の硫黄系酸化防止剤、ホスファイト等のリン系酸化防止剤、さらにモリブデン系酸化防止剤が挙げられる。これらの酸化防止剤は単独で又は複数種を任意に組合せて使用することができるが、通常2種以上の組み合わせが好ましい。その含有量は、潤滑油組成物全量基準で0.01質量%以上5質量%以下が好ましく、0.2質量%以上3質量%以下が更に好ましい。

[0037] 摩擦調整剤としては、例えば、脂肪酸、高級アルコール、油脂類、アミド、硫化エステル、リン酸エステル、亜リン酸エステル、リン酸エステルアミン塩等が挙げられる。これらの摩擦調整剤は、単独で又は複数種を任意に組合せて使用することができるが、通常その含有量は、潤滑油組成物全量基準で0.05質量%以上4.0質量%以下の範囲である。

流動点降下剤としては、例えばエチレン-酢酸ビニル共重合体、塩素化パラフィンとナフタレンとの縮合物、塩素化パラフィンとフェノールとの縮合物、ポリメタクリレート、ポリアルキルスチレン等が挙げられる。これらの含有量は、通常、潤滑油組成物全量基準で0.01質量%以上5質量%以下の範囲である。

[0038] 防錆剤としては、例えば、脂肪酸、アルケニルコハク酸ハーフエステル、脂肪酸セッケン、アルキルスルホン酸塩、脂肪酸アミン、酸化パラフィン、アルキルポリオキシエチレンエーテル等が挙げられ、通常その含有量は、潤

滑油組成物基準で0.01質量%以上3質量%以下の範囲である。

金属不活性化剤としては、ベンゾトリアゾール、トリアゾール誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体等が挙げられ、通常その含有量は、潤滑油組成物全量基準で0.01質量%以上3質量%以下の範囲である。

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

[0039] (潤滑油組成物)

本実施形態の潤滑油組成物は、前述の基油、前述の必須成分、及び必要に応じて前述の各種添加剤を含有する。

本実施形態の潤滑油組成物においては、リンの含有量が潤滑油組成物全量基準で0.18質量%以下であることが好ましい。通常、上記組成物中のリンの含有量はある程度多いほうが耐摩耗性等の観点からは望ましいことがある一方で、リン含有化合物は、環境負荷低減の観点から、その低減が望まれる。本実施形態においては、0.18質量%以下の低いリン含有量であっても、優れた摩擦低減効果を奏することができる。この観点から、リン含有量は、潤滑油組成物全量基準で、0.15質量%以下であることがより好ましく、0.12質量%以下であることがさらに好ましい。また、リン含有量は、潤滑油組成物全量基準で、0.04質量%超であることが好ましく、0.05質量%以上がさらに好ましく、0.06質量%以上であることが特に好ましい。

リンの含有量は、前述のリン含有添加剤の添加量により調整すればよい。例えば、代表的なリン系耐摩耗剤としては、リン酸エステル系、チオリン酸エステル系のもの、特に、ジチオリン酸亜鉛（ZnDTP）が挙げられる。これらの添加剤の使用あるいは添加量を適宜調整することができる。

[0040] また、本実施形態の潤滑油組成物は、硫酸灰分が1.5質量%以下であることが好ましく、1.3質量%以下であることがより好ましく、1.2質量%以下であることがさらに好ましい。潤滑油組成物の硫酸灰分が上記範囲内

であると、三元触媒の活性点の被毒作用を抑制することができ、触媒寿命を延ばすことができる。

[0041] 本実施形態の潤滑油組成物は、 40°C における動粘度が、好ましくは $10\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $100\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であり、より好ましくは $20\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $100\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であり、さらに好ましくは $30\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $80\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、特に好ましくは $40\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $70\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下である。また、 100°C における動粘度が、好ましくは $2.5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $30\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であり、より好ましくは $4\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $20\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、さらに好ましくは $5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $15\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、特に好ましくは $5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $11\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下である。 40°C あるいは 100°C における動粘度が上記範囲内にあれば、優れた摩擦低減効果が得られ好ましい。

[0042] また、本実施形態の潤滑油組成物は、粘度指数が 120 以上であることが好ましい。粘度指数が 120 以上であれば、組成物の低温粘度を低くすることにより省燃費を図り、かつ高温粘度を高くできるため、高温での潤滑性を確保することができる。上記観点から、本実施形態の潤滑油組成物の粘度指数は 140 以上であることがより好ましく、 160 以上であることがさらに好ましく、 170 以上であることが特に好ましい。なお、上記動粘度及び粘度指数は、JIS K 2283に準拠して測定することができる。

[0043] 本実施形態の潤滑油組成物は、筒内燃料噴射手段を備えた直噴エンジンに用いられることが好ましく、筒内燃料噴射手段と過給機とを備えた直噴過給エンジンに用いられることがより好ましく、筒内燃料噴射手段と過給機とを備えた直噴過給ガソリンエンジンに用いられることが最も好ましい。

近年、ガソリンエンジンでは小型軽量化のために直噴過給化が進んでいるが、本発明者は、直噴エンジン、とりわけ直噴過給エンジンにおいてはエンジン油中にカーボンスーツが増加し、モリブデン系化合物による耐摩耗性向上効果が減少することを見出した。

これに対し、本実施形態の潤滑油組成物は、油中にカーボンスーツが増加した状況においても、良好な耐摩耗性を発現するため、上述の用途に適する

ものである。

[0044] 一方、本実施形態の潤滑油組成物は、排気ガス還流装置（EGR）を備えたエンジンに用いられることもまた好ましく、排気ガス還流装置（EGR）を備えたディーゼルエンジンに用いられることがより好ましい。

これは、上述の直噴エンジン等と同様に、EGRを備えたディーゼルエンジンにおいても、やはりエンジン油中にカーボンスーツが増加しやすい傾向にある。本実施形態の潤滑油組成物は、油中にカーボンスーツが増加した状況においても、良好な耐摩耗性を発現するため、本用途にも適するものである。

[0045] （潤滑油組成物の摩擦エネルギー）

本実施形態において、潤滑油組成物の摩擦エネルギーは、図1に示す浮動ライナー試験機を用いて測定することができる。以下に、図1に示す浮動ライナー試験機について説明する。

この浮動ライナー試験機1は、ピストン運動路2a及びクランクシャフト収容部2bを有するブロック2、ピストン運動路2aの内壁に沿って配置されたライナー12、ライナー12内に収容されたピストン4、ピストン4に外嵌されたピストンリング6及び8、クランクシャフト収容部2b内に収容されたクランクシャフト10、クランクシャフト10とピストン4とを連結するコンロッド9、並びに、ライナー12とピストン運動路2aとによって挟まれており、ピストン4のピストン往復運動によってピストンリング6とライナー12との間に加わる摩擦力を測定する荷重測定センサ14を有する。

このクランクシャフト10は、図示しないモータによって回転駆動され、コンロッド9を介してピストン4を往復運動させる。

この荷重測定センサ14は、固定ねじ18を介してライナー12に固定されている。この浮動ライナー試験機1は、図1に示すように、ライナー12の温度を測定するための温度計16を備えていてもよい。

この浮動ライナー試験機1において、ピストン4の運動によりピストンリ

ング6とライナー12との間に加わる摩擦力が、荷重測定センサ14によって測定される。

このように構成された浮動ライナー試験機1において、潤滑油組成物20は、クランクシャフト収容部2b内に、クランクシャフト10の中心軸の中心よりも上位かつ中心軸の最上端よりも下位の液位になるまで充填される。このクランクシャフト収容部2b内の潤滑油組成物20は、回転するクランクシャフト10によるはねかけ式で、ライナー12とピストンリング6との間に供給される。

[0046] 本実施形態の潤滑油組成物において、下記仕様の浮動ライナー試験機1を用いて、下記測定条件で測定される、ライナー温度90℃における摩擦エネルギーは、摺動機構の摩擦低減を図る観点から、好ましくは4.6 J/回転以下、より好ましくは4.4 J/回転以下、さらに好ましくは4.2 J/回転以下である。

<浮動ライナー試験機1の仕様>

試験装置：電動モータ駆動の浮動ライナー試験機、
排気量：315 cm³(単気筒)、
リング材質：鋼材（表面処理CrNコーティング）、
ライナー材質：FC250 鋳鉄

<浮動ライナー試験機1の測定条件>

ライナー温度：90℃、
回転数：900 rpm、
測定項目：ライナー部にかかる摩擦力(単位：N)

評価項目：摩擦力から算出される1回転当たりの摩擦エネルギー(単位：J/回転)

[0047] (潤滑油組成物の製造方法)

本実施形態の潤滑油組成物は、前述した基油に、前述した(A)ポリ(メタ)アクリレート、及び前述した(B)有機モリブデン化合物を配合することにより製造することができる。

なお、これらの必須成分の詳細は、前述したとおりである。また、当該必須成分とともに、前述した任意成分を配合してもよい。

[0048] (ピストンリング及びライナーを備えた摺動機構を有する装置への使用)

本実施形態の潤滑油組成物は、上記作用効果を有することから、ピストンリング及びライナーを備えた摺動機構、特に、内燃機関におけるピストンリング及びライナーを備えた摺動機構の潤滑に適するものである。

本実施形態の潤滑油組成物を適用するピストンリング及びライナーの材質については特に制限はなく、通常、アルミニウム合金のほかに、鋳鉄合金がライナーの材料として採用される。また、ピストンリングの材料としては、Si-Cr鋼や11~17質量%Crのマルテンサイト系ステンレス鋼が用いられている。ピストンリングは、このような素材に、さらにクロムめっき処理、窒化クロム処理又は窒化処理及びこれらの組合せに係る下地処理をされることが望ましく、本実施形態においては、優れた摩擦低減効果、密着性、及び耐久性の観点から、窒化クロム処理されたピストンリングを用いたピストンリング及びライナーを備えた摺動機構に本実施形態の潤滑油組成物を用いることで、本実施形態の効果をさらに増大させることができ、好ましい。

本実施形態は、さらなる省燃費性の向上の観点から、自動車の内燃機関におけるピストンリング及びライナーを備えた摺動機構に好ましく適用される。

[0049] (内燃機関)

本実施形態は、ピストンリング及びライナーを備えた摺動機構を有し、該摺動機構の摺動部に、上記本実施形態の潤滑油組成物が存在する内燃機関をも提供する。当該内燃機関は、筒内燃料噴射手段を備えることが好ましく、さらに過給機を備えることが好ましい。当該内燃機関は、筒内燃料噴射手段と過給機とを備えることが、より好ましい。

本実施形態の潤滑油組成物及びピストンリング及びライナーを備えた摺動機構については、前述の通りである。例えば、上記ピストンリングは、窒化

クロム処理された摺動面を有することが好ましい。

[0050] [ピストンリング及びライナーを備えた摺動機構を有する内燃機関の潤滑方法]

本実施形態は、また、上記本実施形態の潤滑油組成物を用いて、ピストンリング及びライナーを備えた摺動機構を有する内燃機関を潤滑する、潤滑方法に関するものである。

[0051] 本実施形態の潤滑油組成物及びピストンリング及びライナーを備えた摺動機構については、前述の通りである。例えば、上記ピストンリングは、窒化クロム処理された摺動面を有することが好ましい。

本実施形態においては、本実施形態の潤滑油組成物を、ピストンリングとライナー間の摺動部分に潤滑油として使用することにより、流体潤滑、混合潤滑のいずれにおいても、その摩擦を大きく低減させ、省燃費性の向上に資することができる。

実施例

[0052] 次に、実施例により本実施形態を具体的に説明するが、本実施形態はこれらの例によって何ら制限されるものではない。

[評価項目・評価方法]

潤滑油の各性状は以下の方法で測定した。

(1) 動粘度 (40℃、100℃) : J I S K 2283 に準拠した。

(2) 粘度指数 : J I S K 2283 に準拠した。

(3) モリブデン含有量 : J P I - 5 S - 38 - 92 に準拠した。

(4) 硫酸灰分 : J I S K 2272 に準拠して測定した。

(5) リン含有量 : J P I - 5 S - 38 - 92 に準拠した。

(6) 摩擦エネルギー : 各潤滑油組成物について、図1に示す浮動ライナー試験機により、下記条件で得られたピストンリングとライナーとの間の摩擦力から1回転当たりの摩擦エネルギー (単位 : J / 回転) を算出した。

・試験装置 : 電動モータ駆動の浮動ライナー試験機 (図1)

排気量 : 315 cm³ (単気筒)、リング材質 : 鋼材 (表面処理 C r N コ

ーティング)、ライナー材質:FC250 鋳鉄

・試験条件:ライナー温度;90℃、回転数;900rpm

・測定項目:ライナー部にかかる摩擦力(単位:N)

・評価項目:摩擦力から算出される1回転当たりの摩擦エネルギー(単位:J/回転)

(7) シェル4球試験(カーボンブラックなし):実施例1~9及び比較例1~6で調製した潤滑油組成物を用い、ASTM D2783に準拠して、四球試験機により荷重294N、回転数1,200rpm、油温80℃、試験時間30分の条件で行った。1/2インチ球3個の摩耗痕径を平均して平均摩耗痕径を算出した。

(8) シェル4球試験(カーボンブラックあり):実施例1~9及び比較例1~6で調製した潤滑油組成物97.0質量部に対し、3.0質量部のカーボンブラック(商品名:MA100、三菱化学株式会社製)を添加し、カーボンブラック含有潤滑油組成物を調製した。これを用いて、ASTM D2783に準拠して、四球試験機により荷重294N、回転数1,200rpm、油温80℃、試験時間30分の条件で行った。1/2インチ球3個の摩耗痕径を平均して平均摩耗痕径を算出した。

[0053] 実施例1~9及び比較例1~6

表1に示すとおり、同表に示す基油に各種添加剤を配合して潤滑油組成物を調製した後、得られた潤滑油組成物の各々について、動粘度(40℃、100℃)、粘度指数等の各性状を測定し、及び浮動ライナー試験による摩擦エネルギーを評価した。その結果を表1に示す。

[0054]

[表1]

【表1】

表1-1

		実施例								
潤滑油 組成物 (質量%)	基油	1	2	3	4	5	6	7	8	9
		残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
潤滑油 組成物 (質量%)	水素化精製基油100N									
	有機モリブデン化合物	0.40	0.40	1.00	0.20	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
	ポリ(メタ)アクリレート1	0.25		0.25	0.25	1.00	0.25	0.25	0.25	0.25
	ポリ(メタ)アクリレート2		0.25							
	アミド系摩擦低減剤									
	エステル系摩擦低減剤									
	エーテル系摩擦低減剤									
	粘度指数向上剤	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50
	ジアルキルジチオリン酸亜鉛A	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.10	0.30	0.20	0.20
	ジアルキルジチオリン酸亜鉛B	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	0.60	1.80	1.20	1.20
	酸化防止剤A	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	酸化防止剤B	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	金属系清浄剤A	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	0.48	1.80
	金属系清浄剤B	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.40	1.50
	ホリフデニルコハク酸ビスイミド	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
潤滑油 組成物の 性状・性能	ホリフデニルコハク酸ビスイミド	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	ホウ素化合物	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
	その他の添加剤									
	動粘度									
	40℃ [mm ² /s]	55.1	44.9	55.2	55.1	58.6	55.1	55.1	55.0	55.4
	100℃ [mm ² /s]	10.3	10.2	10.3	10.3	10.6	10.3	10.2	10.2	10.30
	粘度指数 [-]	178	177	178	178	173	178	176	176	177
	モリブデン含有量 [質量%]	0.04	0.04	0.10	0.02	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
	硫酸灰分 [質量%]	1.06	1.06	1.07	1.03	1.06	0.92	1.20	0.62	1.43
	リン含有量 [質量%]	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.06	0.17	0.11	0.11
潤滑油 組成物の 性状・性能	ライナー温度90℃での摩擦エネルギー-[J/回転]	4.1	4.1	4.0	4.2	4.0	4.1	4.2	4.1	4.2
	シェル4球試験(カーボンブラックなし)	0.30	0.31	0.27	0.31	0.28	0.30	0.28	0.28	0.31
	シェル4球試験(カーボンブラックあり)	0.36	0.35	0.32	0.37	0.33	0.38	0.32	0.35	0.38

[0055]

[表2]

表1-2		比較例					
		1	2	3	4	5	6
潤滑油 組成物 (質量%)	基油	残部	残部	残部	残部	残部	残部
	水素化精製基油100N						
添加剤	有機モリブデン化合物		0.40		0.40	0.40	0.40
	ポリ(メタ)アクリレート1	0.25					
	ポリ(メタ)アクリレート2						
	アミド系摩擦低減剤				0.50		
	エステル系摩擦低減剤					0.50	
	エーテル系摩擦低減剤						0.50
	エーテル系摩擦低減剤						
	粘度指数向上剤	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50
	ジアルキルジチオリン酸亜鉛A	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	ジアルキルジチオリン酸亜鉛B	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
	酸化防止剤A	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	酸化防止剤B	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	金属系清浄剤A	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
	金属系清浄剤B	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	ポリブチレンコハク酸ビス(メチル)	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
	ポリブチレンコハク酸ビス(メチル)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
潤滑油 組成物の 性状・性能	ホウ素化合物	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
	その他の添加剤						
	動粘度						
	40℃ [mm ² /s]	55.0	54.0	53.9	55.1	55.1	55.1
	100℃ [mm ² /s]	10.2	10.1	10.1	10.3	10.3	10.3
	粘度指数 [-]	176	177	178	178	178	178
	モリブデン含有量 [質量%]	0.00	0.04	0.00	0.04	0.04	0.04
	リン含有量 [質量%]	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
	硫酸灰分 [質量%]	1.02	1.06	1.02	1.06	1.06	1.06
	ライナー温度90℃での摩擦エネルギー[J/回転]	4.5	4.3	5.5	5.5	4.3	5.5
潤滑油 組成物の 性状・性能	シエル4球試験(カーボンブラックなし)	0.35	0.36	0.40	0.34	0.36	0.36
	シエル4球試験(カーボンブラックあり)	0.46	0.48	0.54	0.45	0.46	0.43

[0056] なお、使用した基油及び各添加剤は以下の通りである。

(1) 水素化精製基油：100N、40℃動粘度；19.6mm²/s、100℃動粘度；4.2mm²/s、粘度指数；122、芳香族分(%C_A)；0.0、硫黄含有量；10質量ppm未満

(2) 有機モリブデン化合物：硫化オキシモリブデンジチオカーバメート：商品名「SAKURA-LUBE 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%

(3) ポリ(メタ)アクリレート1((a)2-ヒドロキシエチルアクリレ

ートと (b) ドデシルアクリレートとの共重合体、共重合比 (モル比) = (a) 40 : (b) 60、質量平均分子量 : 70,000)

(4) ポリ (メタ) アクリレート 2 ((a) 2-ヒドロキシエチルアクリレートと (b) ドデシルアクリレートとの共重合体、共重合比 (モル比) = (a) 40 : (b) 60、質量平均分子量 : 30,000)

(5) アミド系摩擦低減剤 : オレイルジエタノールアミド

(6) エステル系摩擦低減剤 : グリセリンモノオレート

(7) エーテル系摩擦低減剤 : ポリグリセリンモノオレイルエーテル

(8) 粘度指数向上剤 : オレフィンコポリマー (質量平均分子量 500,000)

(9) ジアルキルジチオリン酸亜鉛 A : Zn 含有量 ; 8.9 質量%、リン含有量 ; 7.4 質量%、第 1 級アルキル型ジアルキルジチオリン酸亜鉛

(10) ジアルキルジチオリン酸亜鉛 B : Zn 含有量 ; 9.0 質量%、リン含有量 ; 8.2 質量%、第 2 級アルキル型ジアルキルジチオリン酸亜鉛

(11) 酸化防止剤 A : アミン系酸化防止剤

(12) 酸化防止剤 B : フェノール系酸化防止剤

[0057] (13) 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 (J I S K 2501 : 過塩素酸法) ; 350 mg KOH / g、カルシウム含有量 ; 12.1 質量%]

(14) 金属系清浄剤 B : 過塩基性カルシウムサリシレート [塩基価 (J I S K 2501 : 過塩素酸法) ; 225 mg KOH / g、カルシウム含有量 ; 7.8 質量%]

(15) ポリブテニルコハク酸ビスイミド : ポリブテニル基の数平均分子量 ; 2000、塩基価 (過塩素酸法) ; 11.9 mg KOH / g、窒素含有量 ; 0.99 質量%

(16) ポリブテニル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) ; 25 mg KOH / g、窒素含有量 ; 1.23 質量%、ホウ素含有量 ; 1.3 質量%

(17) その他の添加剤：流動点降下剤、防錆剤、消泡剤など

[0058] 本実施形態の潤滑油組成物である実施例1～9の組成物は、基油に本実施形態規定のポリ（メタ）アクリレート及び有機モリブデン化合物を含むものであり、いずれも、浮動ライナー試験での摩擦エネルギーは、ライナー温度90℃の条件にて低い値を示した。

一方、有機モリブデン化合物を含有していない比較例1および3で得られた潤滑油組成物は、ライナー温度90℃での摩擦エネルギーが高く、かつ、シェル4球試験において耐摩耗性が悪化したことが確認された。また、ポリ（メタ）アクリレートを含有していない比較例2～6の潤滑油組成物においても、ライナー温度90℃での摩擦エネルギーが高く、かつ、シェル4球試験において耐摩耗性が悪化したことが確認され、これはポリ（メタ）アクリレート以外の摩擦低減剤を配合した比較例4～6の潤滑油組成物においても同様であった。

また、実施例1～9の潤滑油組成物は、カーボンブラックを添加し、スラツが混入した状況を再現したシェル4球試験においても、比較例1～6の潤滑油組成物に比べて優れた耐摩耗性を発現することが確認された。

産業上の利用可能性

[0059] 本実施形態の潤滑油組成物は、ピストンリング及びライナーを備えた摺動機構の摩擦を大きく低減させ、環境負荷低減及び省燃費性向上に貢献することから、ピストンリング及びライナーを備えた摺動機構を有する装置用、特に内燃機関用の潤滑油として好適に使用することができる。

符号の説明

[0060] 1：浮動ライナー試験機

2：ブロック

2a：ピストン運動路

2b：クランクシャフト収容部

4：ピストン

6、8：ピストンリング

- 9 : コンロッド
- 10 : クランクシャフト
- 12 : ライナー
- 14 : 荷重測定センサ
- 16 : 温度計
- 18 : 固定ねじ
- 20 : 潤滑油組成物

請求の範囲

[請求項1]

基油、

(A) ポリ (メタ) アクリレート及び

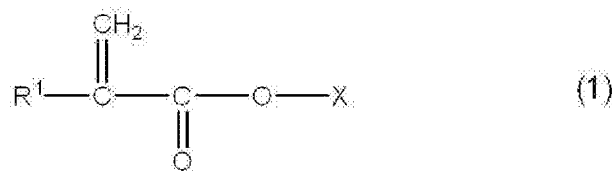
(B) 有機モリブデン化合物を含む、

ピストンリング及びライナーを備えた摺動機構を有する内燃機関に用いられる潤滑油組成物であって、

該 (A) ポリ (メタ) アクリレートは、下記式 (1) で表される (メタ) アクリレートから誘導される繰返し単位を含み、かつ、質量平均分子量が 1, 000 ~ 500, 000 であるポリマー (A1) を含み、

前記組成物全量における該 (B) 有機モリブデン化合物の含有量が、モリブデン原子換算で 0.01 ~ 0.20 質量% である、潤滑油組成物。

[化1]



(式中、R¹は、水素原子又はメチル基であり、Xは、水素原子、炭素数 1 ~ 60 の炭化水素基、又は官能基を含む炭素数 1 ~ 60 の炭化水素基である。)

[請求項2]

前記 (A) ポリ (メタ) アクリレートの含有量が、組成物全量基準で 0.01 ~ 10 質量% である、請求項 1 に記載の潤滑油組成物。

[請求項3]

前記 (B) 有機モリブデン化合物が、モリブデン・アミン錯体、モリブデンジチオカーバメート、三核モリブデン-硫黄化合物、モリブデンジチオフォスフェートである、請求項 1 又は 2 に記載の潤滑油組成物。

[請求項4]

前記 (A) ポリ (メタ) アクリレートの含有量と、前記 (B) 有機

モリブデン化合物の含有量との比率が、[(A) ポリ (メタ) アクリレート
の含有量 / (B) 有機モリブデン化合物の含有量 (モリブデン原子換算)] で、1.0～5.0である請求項1～3のいずれかに記載の潤滑油組成物。

[請求項5] さらに、(C) 有機リン化合物を含有する請求項1～4のいずれかに記載の潤滑油組成物。

[請求項6] 前記(C) 有機リン化合物が、ジアルキルジチオリン酸亜鉛又はジアルキルジオキソリン酸亜鉛である請求項5に記載の潤滑油組成物。

[請求項7] 硫酸灰分が、組成物全量に基づき1.5質量%以下である請求項1～6のいずれかに記載の潤滑油組成物。

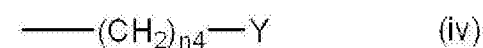
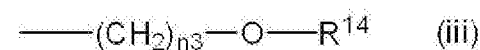
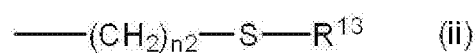
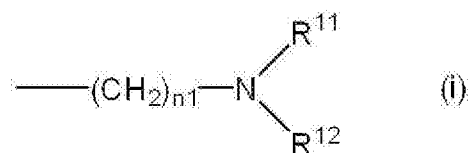
[請求項8] 前記基油の粘度指数が120以上である、請求項1～7のいずれかに記載の潤滑油組成物。

[請求項9] リン含有量が、組成物全量に基づき0.18質量%以下である、請求項1～8のいずれかに記載の潤滑油組成物。

[請求項10] ポリブテニルコハク酸イミド及び／又はポリブテニルコハク酸イミドホウ素化物を含有する、請求項1～9のいずれかに記載の潤滑油組成物。

[請求項11] 前記式(1)におけるXが、炭素数1～30の炭化水素基、又は下記式(i)、(ii)、(iii)及び(iv)のいずれかで表される基である、請求項1～10のいずれかに記載の潤滑油組成物。

[化2]



(式中、 $R^{11} \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～30の直鎖状炭化水素基、炭素数1～30の分岐状炭化水素基、ヘテロ原子を含む炭素数1～30の直鎖状炭化水素基、又はヘテロ原子を含む炭素数1～30の分岐状炭化水素基である。

$n_1 \sim n_4$ は、それぞれ独立に、1～30の整数である。

Yは、アリール基、ヘテロ環基、エステル基、アミド基又はカーバメート基である。)

[請求項12] 前記(A)ポリ(メタ)アクリレートが、前記式(1)におけるXが前記式(i)、(ii)、(iii)又は(iv)で表される官能基含有(メタ)アクリレートに由来の単位と、前記式(1)におけるXが炭素数1～30の炭化水素基であるヒドロカルビル(メタ)アクリレートに由来の単位とを有する共重合体(A12)を含む、請求項11に記載の潤滑油組成物。

[請求項13] 前記(A)ポリ(メタ)アクリレートにおける、前記官能基含有(メタ)アクリレートと前記ヒドロカルビル(メタ)アクリレートとの共重合比が、モル比で10:90～90:10である請求項12に記載の潤滑油組成物。

[請求項14] 筒内燃料噴射手段を備えた直噴エンジンに用いられる、請求項1～13のいずれかに記載の潤滑油組成物。

[請求項15] ピストンリング及びライナーを備えた摺動機構を有し、該摺動機構の摺動部に、請求項1～14のいずれかに記載の潤滑油組成物が存在する内燃機関。

[請求項16] 前記ピストンリングは、窒化クロム処理された摺動面を有する、請求項15に記載の内燃機関。

[請求項17] さらに、過給機を有する請求項15又は16に記載の内燃機関。

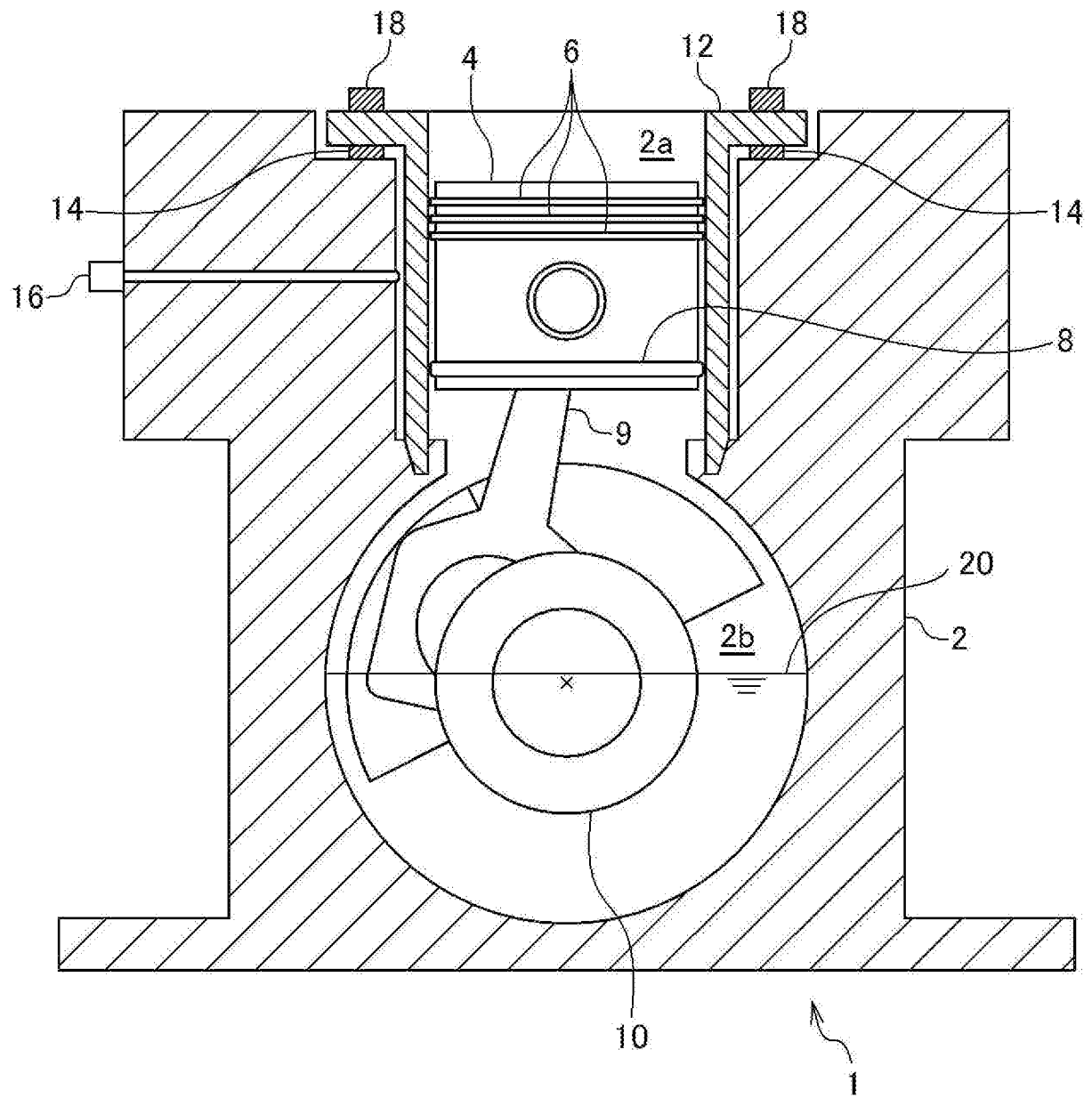
[請求項18] さらに、筒内燃料噴射手段を有する請求項15～17のいずれかに記載の内燃機関。

[請求項19] 内燃機関における、ピストンリング及びライナーを備えた摺動機構

の潤滑方法であって、該ピストンリング及びライナーを、請求項 1 ～ 13 のいずれかに記載の潤滑油組成物を用いて潤滑する内燃機関の潤滑方法。

[請求項20] 前記ピストンリングは、窒化クロム処理された摺動面を有する、請求項 19 に記載の内燃機関の潤滑方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/051189

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)

C10M161/00, C10M125/22, C10M133/56, C10M135/18, C10M137/10, C10M139/00, C10M145/14, C10M149/02, C10M159/18, C10N10/04, C10N10/12, C10N20/02, C10N20/04, C10N30/06, C10N40/25

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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	WO 2013/182581 A1 (EVONIK OIL ADDITIVES GMBH et al.), 12 December 2013 (12.12.2013), claims; page 12, lines 19 to 21; examples & JP 2015-518912 A & US 2015/0133352 A1 & EP 2859072 A1 & CN 104471041 A	1-20
X Y	JP 2014-152301 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 25 August 2014 (25.08.2014), claims; paragraph [0021]; examples (Family: none)	1-3, 5-20 11-13
X Y	JP 2009-227919 A (Nippon Oil Corp.), 08 October 2009 (08.10.2009), claims; examples (Family: none)	1-2, 4-20 11-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 February 2016 (04.02.16)

Date of mailing of the international search report
23 February 2016 (23.02.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/051189

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	JP 2011-184566 A (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 22 September 2011 (22.09.2011), claims; examples (Family: none)	1-10, 14-20 11-13
X Y	JP 2010-95664 A (Cosmo Oil Lubricants Co., Ltd.), 30 April 2010 (30.04.2010), claims; examples (Family: none)	1-20 11-13
X Y	JP 2002-12884 A (Nissan Motor Co., Ltd. et al.), 15 January 2002 (15.01.2002), claims; paragraph [0011]; examples (Family: none)	1-20 11-13
Y	WO 2004/087850 A1 (ROHMAX ADDITIVES GMBH), 14 October 2004 (14.10.2004), entire text & JP 2006-522176 A & US 2006/0189490 A1 entire text	11-13
A	JP 2011-12213 A (Chevron Japan Ltd.), 20 January 2011 (20.01.2011), paragraph [0044] (Family: none)	11-13
A	JP 8-178068 A (Nippon Piston Ring Co., Ltd.), 12 July 1996 (12.07.1996), entire text & US 6631907 B1 entire text	16, 20
A	WO 2008/047550 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 24 April 2008 (24.04.2008), claims; examples & JP 5167140 B & US 2010/0009876 A1 claims; examples & EP 2077317 A1	16, 20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/051189

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

*C10M161/00(2006.01)i, C10M125/22(2006.01)n, C10M133/56(2006.01)n,
C10M135/18(2006.01)n, C10M137/10(2006.01)n, C10M139/00(2006.01)n,
C10M145/14(2006.01)n, C10M149/02(2006.01)n, C10M159/18(2006.01)n,
C10N10/04(2006.01)n, C10N10/12(2006.01)n, C10N20/02(2006.01)n,
C10N20/04(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)

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. C10M161/00, C10M125/22, C10M133/56, C10M135/18, C10M137/10, C10M139/00, C10M145/14, C10M149/02, C10M159/18, C10N10/04, C10N10/12, C10N20/02, C10N20/04, C10N30/06, C10N40/25

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2013/182581 A1 (EVONIK OIL ADDITIVES GMBH 外) 2013. 12. 12, 特許請求の範囲、12 頁 19-21 行、実施例等 & JP 2015-518912 A & US 2015/0133352 A1 & EP 2859072 A1 & CN 104471041 A	1-20
X Y	JP 2014-152301 A (出光興産株式会社) 2014. 08. 25, 特許請求の範囲、[0021]、実施例等 (ファミリーなし)	1-3, 5-20 11-13
X Y	JP 2009-227919 A (新日本石油株式会社) 2009. 10. 08, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-2, 4-20 11-13

C 欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 02. 2016

国際調査報告の発送日

23. 02. 2016

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)

馬籠 朋広

4 V

4510

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 請求項の番号
X Y	JP 2011-184566 A (J X日鉱日石エネルギー株式会社) 2011. 09. 22, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-10, 14-20 11-13
X Y	JP 2010-95664 A (コスモ石油ルブリカンツ株式会社) 2010. 04. 30, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-20 11-13
X Y	JP 2002-12884 A (日産自動車株式会社 外) 2002. 01. 15, 特許請求 の範囲、[0011]、実施例等 (ファミリーなし)	1-20 11-13
Y	WO 2004/087850 A1 (ROHMAX ADDITIVES GMBH) 2004. 10. 14, 全文 & JP 2006-522176 A & US 2006/0189490 A1, 全文	11-13
A	JP 2011-12213 A (シェブロンジャパン株式会社) 2011. 01. 20, [0044] 等 (ファミリーなし)	11-13
A	JP 8-178068 A (日本ピストンリング株式会社) 1996. 07. 12, 全文 & US 6631907 B1, 全文	16, 20
A	WO 2008/047550 A1 (出光興産株式会社) 2008. 04. 24, 特許請求の範 囲、実施例等 & JP 5167140 B & US 2010/0009876 A1, 特許請求の 範囲、実施例等 & EP 2077317 A1	16, 20

発明の属する分野の分類

C10M161/00(2006.01)i, C10M125/22(2006.01)n, C10M133/56(2006.01)n,
C10M135/18(2006.01)n, C10M137/10(2006.01)n, C10M139/00(2006.01)n,
C10M145/14(2006.01)n, C10M149/02(2006.01)n, C10M159/18(2006.01)n,
C10N10/04(2006.01)n, C10N10/12(2006.01)n, C10N20/02(2006.01)n, C10N20/04(2006.01)n,
C10N30/06(2006.01)n, C10N40/25(2006.01)n