

(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
2010年3月4日(04.03.2010)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2010/024170 A1

- (51) 国際特許分類:
C10M 169/04 (2006.01) C10M 159/22 (2006.01)
C10M 101/02 (2006.01) C10N 10/02 (2006.01)
C10M 107/02 (2006.01) C10N 10/04 (2006.01)
C10M 129/10 (2006.01) C10N 30/06 (2006.01)
C10M 129/54 (2006.01) C10N 30/10 (2006.01)
C10M 133/16 (2006.01) C10N 30/12 (2006.01)
C10M 137/10 (2006.01) C10N 40/25 (2006.01)
C10M 139/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/064545
- (22) 国際出願日: 2009年8月20日(20.08.2009)
- (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 2008-222280 2008年8月29日(29.08.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 新日本石油株式会社(NIPPON OIL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058412 東京都港区西新橋一丁目3番12号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 八木下 和宏(YAGISHITA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒2310815 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本石油株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 星野 哲郎, 外(HOSHINO, Tetsuro et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目16番10号 オークビル京橋3階 東京セントラル特許事務所内 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, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, 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: LUBRICANT OIL COMPOSITION IN CONTACT WITH A SILVER-CONTAINING MATERIAL

(54) 発明の名称: 銀含有材料と接触する潤滑油組成物

(57) Abstract: Disclosed is a lubricant oil composition containing: a lubricant base oil comprised of a mineral base oil and/or a synthetic base oil; (A) a metal system cleaning agent; (B) one type or two types or more of alkenyl succinimide and/or boron-containing alkenyl succinimide, and (C) zinc dialkyl dithiophosphate. With the total amount of the lubricant oil composition as a reference, the lubricant oil composition contains: as the amount of metal, 0.12 mass% - 2.0 mass% of component (A); as the amount of boron, 0 mass% - 0.03 mass%, and as the amount of nitrogen, 0.005 mass% - less than 0.08 mass% of component (B), with the mass ratio (B/N) of the boron amount (B) and the nitrogen amount (N) being 0 - 0.55, and as the amount of phosphorous, 0.005 mass% - 0.10 mass% of component (C). Thus, it is possible to provide a lubricant oil composition that, even though zinc dialkyl dithiophosphate is contained, can inhibit corrosion of a silver-containing material as a lubricant oil in contact with a silver-containing material.

(57) 要約: 鉱油系基油及び/又は合成系基油からなる潤滑油基油、(A) 金属系清浄剤、(B) 1種又は2種以上のアルケニルコハク酸イミド及び/又はホウ素含有アルケニルコハク酸イミド、および、(C) ジアルキルジチオリン酸亜鉛を含有しなる、潤滑油組成物であって、該潤滑油組成物全量基準で、(A) 成分を、金属量として0.12質量%以上2.0質量%以下、(B) 成分を、ホウ素量として0質量%以上0.03質量%以下、窒素量として0.005質量%以上0.08質量%未満で、かつ、前記ホウ素量(B)と前記窒素量(N)との質量比(B/N)が0以上0.55以下となる量、(C) 成分を、リン量として0.005質量%以上0.10質量%以下、含有してなるものとするもので、銀含有材料と接触する潤滑油として、ジアルキルジチオリン酸亜鉛を含有しながらも、銀含有材料の腐食を抑制できる潤滑油組成物を提供する。

WO 2010/024170 A1

明 細 書

発明の名称： 銀含有材料と接触する潤滑油組成物

技術分野

[0001] 本発明は、銀含有材料と接触する潤滑油組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、エンジンの高出力化、低燃費化などの性能向上の目的から、エンジンの筒内圧力が高くされる傾向にある。エンジン軸受は、高面圧下における軸受性能の向上が求められるため、滑り軸受としては鉛含有材料が広く使用されてきた。しかし、鉛は環境負荷物質としてその使用が制限されつつあり、鉛フリーの高性能軸受が求められている。

[0003] 高負荷エンジン用軸受においては、オーバーレイやライニングの部分に、銀材料の使用が検討されており、例えば、海外の鉄道用ディーゼルエンジンにおいては、ピストンピン軸受やターボチャージャー軸受に銀合金が用いられる場合がある。また、銀含有材料又は銀メッキ材料は、オーバーレイやライニングの他、固体潤滑皮膜として軸受以外の摺動面にも使用されることがある（例えば特許文献 1～6 参照）。

[0004] 海外では、鉄道用ディーゼルエンジン用等として、銀含有材料に適合する潤滑油の検討が多くなされている（特許文献 7～25 参照）。例えば、特許文献 7 には、銀含有材料を用いる高負荷ディーゼルエンジン用に好適な潤滑油として、ジアルキルジチオリン酸の炭化水素アミン塩と酸性リン酸アルキルの炭化水素アミン塩と、清浄剤を含む、亜鉛フリーの潤滑油が開示されており、清浄剤としては、特にフェネート系清浄剤が好適であるとされている。このように海外においては、銀含有材料を使用した機器には、ジアルキルジチオリン酸亜鉛を添加しない潤滑油を適用する方法がとられてきた。

[0005] 日本においても最近では、二輪車のコンロッドベアリングの摺動部に使用されている転がり軸受にはアブレッシブ摩耗を防止する目的で母材の鉄系材料の表面に厚さ十数 μm の銀や銅のメッキ処理が施されている。これら銀や

銅メッキは疲労現象が少ないという優れた特長を有しているが、一方では、硫化腐食摩耗が大きいという欠点がある。実際の腐食は多くの因子によって支配されるため複雑であるが、硫化腐食の主な原因は、エンジン油に含まれるジアルキルジチオリン酸亜鉛等の硫黄含有化合物によることが知られている。

一般的には、硫化腐食を防止するため、ベンゾトリアゾール等の腐食防止剤が使用される。しかし、ベンゾトリアゾール等の腐食防止剤は銅の腐食防止には有効であるが、銀の腐食防止には十分な効果を示さないことがわかってきた。このため、銀部材と接触する潤滑油組成物としてジアルキルジチオリン酸亜鉛を含有しない潤滑油組成物も提案されている（特許文献26参照）。

[0006] しかし、摩耗防止性、酸化防止性の観点から内燃機関用潤滑油にはジアルキルジチオリン酸亜鉛は必須な成分であり、ジアルキルジチオリン酸亜鉛を含有しながらも、銀の硫化腐食を抑制できる潤滑油組成物の開発が大きな課題となっている。

特許文献1：特開2002-195266号公報

特許文献2：特開2000-240657号公報

特許文献3：特開平10-61727号公報

特許文献4：特開平9-257045号公報

特許文献5：特開平7-151148号公報

特許文献6：特開平6-264110号公報

特許文献7：特開2007-23289号公報

特許文献8：英国特許第1415964号明細書

特許文献9：加国特許第810120号明細書

特許文献10：米国特許第2959546号明細書

特許文献11：米国特許第3267033号明細書

特許文献12：米国特許第3649373号明細書

特許文献13：米国特許第3775321号明細書

- 特許文献14：米国特許第4169799号明細書
特許文献15：米国特許第4244827号明細書
特許文献16：米国特許第4278553号明細書
特許文献17：米国特許第4285823号明細書
特許文献18：米国特許第4575431号明細書
特許文献19：米国特許第4717490号明細書
特許文献20：米国特許第4764296号明細書
特許文献21：米国特許第4820431号明細書
特許文献22：米国特許第5244591号明細書
特許文献23：米国特許第5302304号明細書
特許文献24：米国特許出願公開第2004/0259743号明細書
特許文献25：米国特許出願公開第2005/0026791号明細書
特許文献26：特開2002-294271号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、銀含有材料と接触する潤滑油として、ジアルキルジチオリン酸亜鉛を含有しながらも、銀含有材料の腐食を抑制できる潤滑油組成物を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者らは、銀腐食の抑制について鋭意検討した結果、ジアルキルジチオリン酸亜鉛を含有しながらも、特定の金属系清浄剤と特定のB/N比を有するアルケニルコハク酸イミドを所定量配合させることにより銀含有金属材料の腐食又は腐食摩耗を抑制しうることを見出し、以下の本発明を完成するに至った。
- [0009] 第1の本発明は、鉱油系基油及び／又は合成系基油からなる潤滑油基油、
(A) 金属系清浄剤、(B) 1種又は2種以上のアルケニルコハク酸イミド及び／又はホウ素含有アルケニルコハク酸イミド、並びに、(C) ジアルキルジチオリン酸亜鉛を含有してなる、潤滑油組成物であって、

該潤滑油組成物全量基準で、

(A) 成分を、金属量として0.12質量%以上2.0質量%以下、

(B) 成分を、ホウ素量として0質量%以上0.03質量%以下、窒素量として0.005質量%以上0.08質量%未満で、かつ、前記ホウ素量 (B) と前記窒素量 (N) との質量比 (B/N) が0以上0.55以下となる量、

(C) 成分を、リン量として0.005質量%以上0.10質量%以下、含有している、銀含有材料と接触する潤滑油組成物である。

[0010] 第1の本発明において、(A)成分に起因する金属量 (M) と (B)成分に起因する窒素量 (N) との質量比 (M/N) は1.6以上であることが好ましい。

[0011] 第1の本発明において、(A)成分は、アルカリ金属フェネート、アルカリ土類金属フェネート、アルカリ金属サリシレート、または、アルカリ土類金属サリシレートのいずれかであることが好ましい。

[0012] 第1の本発明において、前記潤滑油基油の硫黄分が50ppm未満であることが好ましい。

[0013] 第2の本発明は、潤滑油として第1の本発明の潤滑油組成物を銀含有材料に接触させる工程を備えた、潤滑油と接触する銀含有材料の保護方法である。

発明の効果

[0014] 本発明の潤滑油組成物は、それが接触する銀が腐食するのを抑制するため、銀含有材料と接触する潤滑油として使用した場合に、銀含有材料及び該銀含有材料を有する機械や装置を保護することができる。また、潤滑油組成物中にジアルキルジチオリン酸亜鉛を含有しているので、摩耗防止性、酸化防止性を維持しつつ、銀の硫化腐食を抑制できる。そのため、各種内燃機関用の潤滑油、特にディーゼルエンジン用、鉄道車両用ディーゼルエンジン用、自動車用ガソリンエンジン用、4サイクル二輪車エンジン用の潤滑油として有用である。

発明を実施するための最良の形態

[0015] 以下、本発明の潤滑油組成物について詳述する。

[0016] (潤滑油基油)

本発明の潤滑油組成物（以下、単に潤滑油組成物ともいう。）に用いられる潤滑油基油としては、通常の潤滑油に使用される鉱油系基油及び／又は合成系基油であれば特に制限なく使用することができる。

[0017] 鉱油系基油としては、具体的には、原油を常圧蒸留して得られる常圧残油を減圧蒸留して得られた潤滑油留分を、溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、水素化精製等の処理を1つ以上行って精製したもの、あるいはワックス異性化鉱油、フィッシャートロプシュプロセス等により製造されるGTLワックス（ガストウリキッドワックス）を異性化する手法で製造される潤滑油基油等が例示できる。

[0018] 鉱油系基油の全芳香族分は、特に制限はないが、好ましくは40質量%以下であり、より好ましくは30質量%以下である。基油の全芳香族分が40質量%を超える場合は、酸化安定性が劣るため好ましくない。

[0019] なお、後に説明する（A）成分及び（B）成分を使用することで十分な銀腐食抑制効果を発揮できるため、添加剤の溶解性や経済性により優れる鉱油系基油として、全芳香族分が10質量%以上、好ましくは20質量%以上の鉱油系基油を使用してもよい。また、より過酷な条件においても酸化安定性に優れ、長期使用においても鉱油の劣化に起因する成分による銀の腐食を抑制しうる点で、全芳香族分が10質量%未満、より好ましくは5質量%以下、さらに好ましくは2質量%以下の鉱油系基油を使用することが望ましい。

[0020] なお、上記全芳香族分とは、ASTM D2549に準拠して測定した芳香族留分（aromatic fraction）含有量を意味する。通常この芳香族留分には、アルキルベンゼン、アルキルナフタレンの他、アントラセン、フェナントレン、これらのアルキル化物、ベンゼン環が四環以上縮合した化合物、及びピリジン類、キノリン類、フェノール類、ナフトール類等のヘテロ芳香族を有する化合物等が含まれる。

- [0021] また、鉱油系基油中の硫黄分は、特に制限はないが、1質量%以下であることが好ましく、0.7質量%以下であることがさらに好ましい。なお、(A)成分を使用することで十分な銀腐食抑制効果を発揮できるため、添加剤の溶解性や経済性により優れる鉱油系基油として、硫黄分が0.1質量%以上、より好ましくは0.2質量%以上の鉱油系基油を使用してもよい。また、より過酷な条件においても酸化安定性に優れ、長期使用においても鉱油の劣化に起因する成分による銀の腐食を抑制しうる点で、硫黄分が0.1質量%未満、より好ましくは0.05質量%以下、さらに好ましくは0.005質量%未満(50ppm未満)の鉱油系基油を使用することが望ましい。
- [0022] 合成系基油としては、具体的には、ポリブテン又はその水素化物；1-オクテンオリゴマー、1-デセンオリゴマー、1-ドデセンオリゴマー等のポリ α -オレフィン又はその水素化物；ジトリデシルグルタレート、ジ-2-エチルヘキシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、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、トリメチロールプロパンペラルゴネート、ペンタエリスリトール-2-エチルヘキサノエート、ペンタエリスリトールペラルゴネート等のポリオールエステル；マレイン酸ジブチル等のジカルボン酸類と炭素数2~30の α -オレフィンとの共重合体；アルキルナフタレン、アルキルベンゼン、芳香族エステル等の芳香族系合成油又はこれらの混合物等が例示できる。
- [0023] なお、上記ポリ α -オレフィン又はその水素化物は、より過酷な条件においても酸化安定性に優れ、長期使用においても基油の劣化に起因する成分による銀の腐食を抑制しうる点で、特に好ましく用いることができる。
- [0024] 本発明では、潤滑油基油として、鉱油系基油、合成系基油又はこれらの中から選ばれる2種以上の潤滑油の任意混合物等が使用できる。例えば、1種以上の鉱油系基油、1種以上の合成系基油、1種以上の鉱油系基油と1種以上の合成系基油との混合油等を挙げることができる。
- [0025] 潤滑油基油の動粘度は特に制限はないが、100°Cでの動粘度は、4mm²

／s以上50mm²／s以下であることが好ましく、より好ましくは、4.5mm²／s以上40mm²／s以下、特に好ましくは5mm²／s以上35mm²／s以下である。ここでいう100℃における動粘度とは、JIS K 2283に規定される100℃での動粘度を示す。潤滑油基油の100℃での動粘度が50mm²／sを超える場合は、低温粘度特性が悪化し、一方、その動粘度が4mm²／s未満の場合は、潤滑箇所での油膜形成が不十分であるため潤滑性に劣り、また潤滑油基油の蒸発損失が大きくなるため、それぞれ好ましくない。

[0026] 潤滑油基油の粘度指数は特に制限はないが、低温から高温まで優れた粘度特性が得られるようにその値は好ましくは80以上であり、より好ましくは90以上であり、さらに好ましくは95以上である。粘度指数の上限については特に制限はなく、水素化分解鉱油、ポリ α -オレフィン系基油（例えば1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン等の α -オレフィンのオリゴマー又はその水素化物）のような120～160程度のもの、ノルマルパラフィン、スラックワックスやGTLワックス等、あるいはこれらを異性化したイソパラフィン系鉱油のような135～180程度のものや、コンプレックスエステル系基油やHV I-PAO系基油のような150～250程度のものも使用することができる。

[0027] (A) 金属系洗浄剤)

本発明の潤滑油組成物は、(A)成分として金属系洗浄剤を含有する。金属系洗浄剤としては、特に制限はなく、公知のアルカリ金属又はアルカリ土類金属スルホネート系洗浄剤、アルカリ金属又はアルカリ土類金属フェネート系洗浄剤、アルカリ金属又はアルカリ土類金属サリシレート系洗浄剤、アルカリ金属又はアルカリ土類金属ナフテネート系洗浄剤、アルカリ金属又はアルカリ土類金属ホスホネート系洗浄剤及びこれらの2種以上の混合物（コンプレックスタイプも含む。）等が挙げられる。これらの中ではフェネート系又はサリチレート系洗浄剤が好ましい。

[0028] ここでいうアルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、

アルカリ土類金属としては、カルシウム、マグネシウム、バリウム等が挙げられ、このうちアルカリ土類金属であることが好ましく、カルシウム又はマグネシウムであることが特に好ましい。

なお、これら金属系清浄剤の全塩基価及び添加量は要求される潤滑油の性能に応じて任意に選択することができる。

[0029] なお、上記金属系清浄剤には、中性の金属系清浄剤だけでなく、(過)塩基性金属系清浄剤も含まれるが、本発明においては、炭酸カルシウム及び／又はホウ酸カルシウムを有する(過)塩基性金属系清浄剤であることが好ましい。

[0030] 金属系清浄剤の塩基価は、特に制限はないが、通常 0 mg KOH/g 以上 500 mg KOH/g 以下であることが好ましく、より好ましくは 150 mg KOH/g 以上 450 mg KOH/g 以下、特に好ましくは 200 mg KOH/g 以上 400 mg KOH/g 以下である。なお、ここでいう塩基価とは、JIS K2501「石油製品及び潤滑油—中和価試験法」の7. に準拠して測定される過塩素酸法による塩基価を意味する。

[0031] 本発明において、樹脂組成物に含まれる(A)金属系清浄剤の含有量に特に制限はないが、組成物全量基準で、金属換算量として、好ましくは 0.1 質量%以上 2.0 質量%以下、より好ましくは 0.13 質量%以上 1.0 質量%以下、さらに好ましくは 0.14 質量%以上 0.8 質量%以下、さらに好ましくは 0.15 質量%以上 0.6 質量%以下、最も好ましくは 0.15 質量%以上 0.4 質量%以下含まれる。金属換算量で 0.12 質量%未満の場合には銀含有材料の腐食摩耗防止性が不十分となる虞があり、金属換算量で 2.0 質量%を超える場合には高灰分による燃焼室堆積物増加や排出ガス処理装置への悪影響が生ずる虞がある。

[0032] ((B)成分)

本発明の潤滑油組成物は、(B)成分としてアルケニルコハク酸イミドおよび／またはホウ素含有アルケニルコハク酸イミドを含有する。

[0033] アルケニルコハク酸イミドは、炭素数 $40\sim 400$ 、好ましくは $60\sim 3$

枝状のアルキル基又はアルケニル基を示す。aは1～10、好ましくは2～5の整数、bは1～10、好ましくは2～5の整数を示す。

- [0038] 上記アルケニルコハク酸イミドの製法は特に制限はなく、例えば、炭素数40～400のアルキル基又はアルケニル基を有する化合物を、無水マレイン酸と100～200℃で反応させて得たアルキルコハク酸又はアルケニルコハク酸をポリアミンと反応させることにより得られる。
- [0039] ポリアミンとしては、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が例示できる。
- [0040] ホウ素含有アルケニルコハク酸イミドは、上記式(1)及び式(2)で示されるアルケニルコハク酸イミドに、ホウ酸、ホウ酸塩又はホウ酸エステル等のホウ素化合物を作用させることにより得ることができる。ホウ酸としては、例えば、オルトホウ酸、メタホウ酸又はテトラホウ酸が挙げられる。
- [0041] 本発明におけるアルケニルコハク酸イミドとしては、ホウ素を含有しているもの、含有しないものいずれでも使用することができるが、耐焼付き性の点からはホウ素を含有するアルケニルコハク酸イミドが好ましく、スラッジ分散性、高温清浄性能の維持性及び経済性の点からは、ホウ素を含有しないアルケニルコハク酸イミドが好ましい。
- [0042] 本発明において、アルケニルコハク酸イミド及び／又はホウ素含有アルケニルコハク酸イミドを配合する場合の含有量は、組成物全量基準で、ホウ素量として0質量%以上0.03質量%以下、その上限が、好ましくは0.025質量%以下、より好ましくは0.024質量%以下、さらに好ましくは0.023質量%以下である。また、窒素量として0.005質量%以上0.08質量%未満、好ましくは0.01質量%以上0.075質量%以下、より好ましくは0.02質量%以上0.07質量%以下である。また、ホウ素量(B)と窒素量(N)との質量比(B/N比)は0以上0.55以下、その上限が好ましくは0.50以下、より好ましくは0.45以下である。ホウ素量が0.03質量%を超える場合又はB/N比が0.55を超える場合には、銀含有材料の腐食摩耗防止性が不十分となる虞がある。

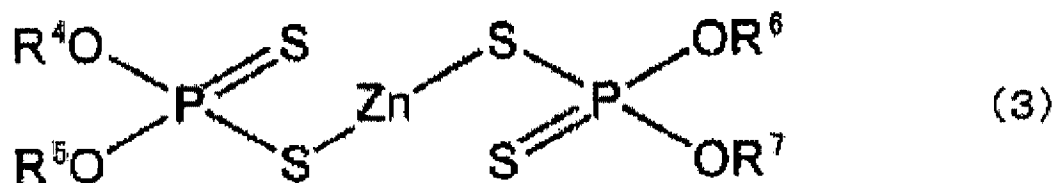
[0043] また前記（A）金属系清浄剤に起因する金属量（M）と前記（B）アルケニルコハク酸イミドに起因する窒素（N）との質量比（M/N）は1.6以上であることが好ましく、より好ましくは2.0以上、更に好ましくは2.4以上である。M/N比が1.6未満の場合には銀含有材料の腐食摩耗防止性が不十分となる虞がある。

[0044] （（C）成分）

本発明の潤滑油組成物は、（C）成分としてジアルキルジチオリン酸亜鉛を含有する。

[0045] 本発明におけるジアルキルジチオリン酸亜鉛としては、下記の一般式（3）で表されるものが例示できる。

[0046] [化3]



[0047] 式中R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷はそれぞれ個別に、炭素数1～24の炭化水素基を示すが、これら炭素数1～24の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アルキルアリール基、炭素数7～19のアリールアルキル基等のいずれかであることが好ましい。またアルキル基やアルケニル基としては第1級でも、第2級でも、第3級であってもよい。

[0048] R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷がとり得る前記炭化水素基の中でも、その炭化水素基が、直鎖状又は分枝状の炭素数1～18のアルキル基である場合若しくは炭素数6～18のアリール基又は直鎖状若しくは分枝状アルキルアリール基である場合が特に好ましい。

[0049] ジアルキルジチオリン酸亜鉛の製造方法としては任意の従来方法が採用可能であって、特に制限されないが、具体的には例えば、前記R⁴、R⁵、R⁶及

びR⁷、に対応する炭化水素基を持つアルコール又はフェノールを五硫化二リンと反応させてジチオリン酸をつくり、これを酸化亜鉛で中和させることにより合成することができる。ジアルキルジチオリン酸亜鉛の構造は、使用する原料アルコールによって異なるものである。

[0050] 本発明の潤滑油組成物におけるジアルキルジチオリン酸亜鉛の含有量は、リン量として0.005質量%以上0.10質量%以下、好ましくは0.01質量%以上0.098質量%以下、より好ましくは0.02質量%以上0.095質量%以下である。リン量が下限値0.005質量%未満の場合には摩耗防止性、酸化防止性が不十分となる虞があり、上限値0.10質量%を超える場合には、銀含有材料の腐食摩耗防止性が不十分となる虞がある。

[0051] 本発明の潤滑油組成物は、上記構成とすることにより、銀含有材料の腐食防止性に優れるため、銀含有材料と接触する潤滑油として、銀含有材料を有する機械や装置、特に内燃機関に用いた場合に、銀含有材料の腐食や腐食摩耗、溶出等を防止することができる。但し、さらにその性能を向上させるために、又は、その他の目的に応じて、本発明の潤滑油組成物には、潤滑油に一般的に使用されている任意の添加剤を添加することができる。このような添加剤としては、例えば、酸化防止剤、摩耗防止剤（又は極圧剤）、摩擦調整剤、粘度指数向上剤、腐食防止剤、防錆剤、抗乳化剤、金属不活性化剤、消泡剤、及び着色剤等の添加剤を挙げることができる。

[0052] 酸化防止剤としては、フェノール系、芳香族アミン系等の無灰酸化防止剤あるいは金属系酸化防止剤が挙げられる。これらの中ではフェノール系または芳香族アミン系酸化防止剤が好ましく、特にビスフェノール系あるいはエステル結合を有するフェノール系酸化防止剤が好ましく、オクチル-3-(3,5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートやオクチル-3-(3-メチル-5-ターシャリーブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート等の3,5-ジアルキル-4-ヒドロキシフェニル置換脂肪酸エステル類（アルキル基は、1つがターシャリーブチル基であり、残りがメチル基又はターシャリーブチル基）が好ましい。

- [0053] 本発明の潤滑油組成物において、これらの酸化防止剤を使用する場合、その含有量は、組成物全量基準で、通常0.1質量%以上5質量%以下、好ましくは0.5質量%以上2質量%以下である。
- [0054] 摩耗防止剤（又は極圧剤）としては、潤滑油に用いられる任意の摩耗防止剤が使用できる。例えば、硫黄系、リン系、硫黄－リン系の極圧剤等が使用でき、具体的には、亜リン酸エステル類、チオ亜リン酸エステル類、ジチオ亜リン酸エステル類、トリチオ亜リン酸エステル類、リン酸エステル類、チオリン酸エステル類、ジチオリン酸エステル類、トリチオリン酸エステル類、これらのアミン塩、これらの金属塩、これらの誘導体、ジチオカーバメート、ジサルファイド類、ポリサルファイド類、硫化オレフィン類、硫化油脂類等が挙げられる。
- [0055] 本発明の潤滑油組成物において、これらの摩耗防止剤（又は極圧剤）を使用する場合、その含有量は、特に制限はないが、組成物全量基準で、通常0.01質量%以上5質量%以下である。
- [0056] 摩擦調整剤としては、脂肪酸エステル系、脂肪族アミン系、脂肪酸アミド系等の無灰摩擦調整剤、モリブデンジチオカーバメート、モリブデンジチオホスフェート等の金属系摩擦調整剤等が挙げられる。これらの含有量は、組成物全量基準で、通常0.01質量%以上5質量%以下である。
- [0057] 粘度指数向上剤としては、ポリメタクリレート系粘度指数向上剤、オレフィン共重合体系粘度指数向上剤、スチレン－ジエン共重合体系粘度指数向上剤、スチレン－無水マレイン酸エステル共重合体系粘度指数向上剤又はポリアルキルスチレン系粘度指数向上剤等が挙げられる。これら粘度指数向上剤の重量平均分子量は、通常800以上1,000,000以下、好ましくは100,000以上900,000以下である。また、粘度指数向上剤の含有量は、組成物全量基準で通常0.1質量%以上20質量%以下である。
- [0058] 腐食防止剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系、トリルトリアゾール系、チアジアゾール系、又はイミダゾール系化合物等が挙げられる。
- [0059] 防錆剤としては、例えば、石油スルホネート、アルキルベンゼンスルホネ

ート、ジノニルナフタレンスルホネート、アルケニルコハク酸エステル、又は多価アルコールエステル等が挙げられる。

[0060] 抗乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、又はポリオキシエチレンアルキルナフチルエーテル等のポリアルキレングリコール系非イオン系界面活性剤等が挙げられる。

[0061] 金属不活性化剤としては、例えば、イミダゾリン、ピリミジン誘導体、アルキルチアジアゾール、メルカプトベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾール又はその誘導体、1, 3, 4-チアジアゾールポリスルフィド、1, 3, 4-チアジアゾリル-2, 5-ビスジアルキルジチオカーバメート、2-(アルキルジチオ)ベンゾイミダゾール、又は β -(α -カルボキシベンジルチオ)プロピオンニトリル等が挙げられる。

[0062] 消泡剤としては、例えば、シリコンオイル、アルケニルコハク酸誘導体、ポリヒドロキシ脂肪族アルコールと長鎖脂肪酸のエステル、メチルサリシレートと α -ヒドロキシベンジルアルコール、アルミニウムステアレート、オレイン酸カリウム、N-ジアルキル-アリルアミンニトロアミノアルカノール、イソアミルオクチルホスフェートの芳香族アミン塩、アルキルアルキレンジホスフェート、チオエーテルの金属誘導体、ジスルフィドの金属誘導体、脂肪族炭化水素のフッ素化合物、トリエチルシラン、ジクロロシラン、アルキルフェニルポリエチレングリコールエーテルスルフィド、フルオロアルキルエーテル等が挙げられる。

[0063] これらの添加剤を本発明の潤滑油組成物に含有させる場合には、その含有量は組成物全量基準で、腐食防止剤、防錆剤、抗乳化剤ではそれぞれ通常0.005質量%以上5質量%以下、金属不活性化剤では通常0.005質量%以上1質量%以下、消泡剤では通常0.0005質量%以上1質量%以下の範囲から選ばれる。

[0064] 上記構成成分を含有する本発明の潤滑油組成物の100°Cにおける動粘度は、5.6 mm²/s以上21.3 mm²/s以下であり、好ましくは5.6

mm^2/s 以上16. $3\text{mm}^2/\text{s}$ 以下である。

[0065] (銀含有材料)

本発明の潤滑油組成物は、銀の腐食を抑制することができるため、銀含有材料と接触する潤滑油として好適に使用することができる。銀含有材料としては、本発明の潤滑油組成物と接触する金属表面に銀が存在する限りにおいて何ら制限はなく、銀だけでなく、銀合金、あるいは、銀メッキ等、銀又は銀合金を各種金属基材表面に被覆した材料が挙げられる。また、銀含有材料には、その表面に非銀含有材料が被覆されていても、使用過程においてその被覆面が摩耗して当該銀含有材料が露出し、本発明の潤滑油組成物と接触する可能性がある場合も含まれる。また、銀含有材料には、摺動部に用いられる銀含有材料だけでなく、摺動部以外の、潤滑油組成物と接触する銀含有材料も含まれる。

[0066] 銀合金としては、例えば、銀－スズ合金、銀－銅合金、銀－スズ－銅合金、銀－アルミニウム合金、銀－アルミニウム－珪素合金、銀－アルミニウム－スズ合金、銀－アルミニウム－銅合金、銀－アルミニウム－珪素－スズ合金、銀－アルミニウム－珪素－銅合金、銀－アルミニウム－スズ－銅合金、銀－アルミニウム－珪素－スズ－銅合金等が挙げられ、これら銀含有材料としては、銀含有量が、好ましくは、1質量%以上、より好ましくは2質量%以上、さらに好ましくは5質量%以上、さらに好ましくは10質量%以上含まれる材料であることが好ましい。

[0067] 具体的な銀含有材料としては、銀を50質量%以上95質量%以下、好ましくは60質量%以上90質量%以下含有する銀－スズ含有合金、銀を5質量%以上50質量%以下、好ましくは10質量%以上30質量%以下含有する銀－銅含有合金、銀を1質量%以上10質量%以下、好ましくは2質量%以上5質量%以下含有する銀－アルミニウム含有合金等が挙げられる。金属表面の銀含有量が多いほど、銀腐食摩耗が発生しやすいため、本発明の潤滑油組成物は有用である。

[0068] また、本発明の潤滑油組成物は、銀含有材料あるいは銀メッキ材料だけで

なく、鉛、銅などの材料に対する腐食又は腐食摩耗防止性にも優れているので、様々な銀含有材料に対して有用であるのみならず、銀含有材料と、鉛含有材料あるいは銅含有材料とが別々に潤滑油と接触する機械や装置に対しても有用である。

- [0069] 本発明の潤滑油組成物は、それが接触する銀含有材料が腐食するのを抑制することから、潤滑油として使用した場合に、銀含有材料及び鉛含有材料を有する機械や装置を保護することができる。また、潤滑油組成物中にジアルキルジチオリン酸亜鉛を含有しているので、摩耗防止性、酸化防止性を維持しつつ、銀の硫化腐食を抑制できる。そのため、各種内燃機関用の潤滑油、特にディーゼルエンジン用、鉄道車両用ディーゼルエンジン用、自動車用ガソリンエンジン用、4サイクル二輪車エンジン用の潤滑油として、好適に使用することができる。

実施例

- [0070] 以下、本発明の内容を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

- [0071] (実施例 1～9、比較例 1～5)

3種の基油に、添加剤(A)、(B)、及び(C)成分を配合して、表1に示す組成を有する潤滑油組成物を調製した(実施例1～9、比較例1～5)。各添加剤の添加量は組成物全量基準である。

- [0072] 得られた組成物について、JIS K 2514(内燃機関用潤滑油酸化安定度試験)に準拠して、以下に示す条件で各試験油について酸化安定度試験を行い、銀の試験油中への溶出量を測定した。得られた結果も併せて表1に示す。

試験片：銀メッキ片(0.5mm×30mm×30mm)

試験温度：150℃

試験時間：90h

試験油量：250g

- [0073]

[0074] 表1の結果から明らかとおり、本発明にかかる潤滑油組成物（実施例1～9）は、酸化安定度試験後の試験油中への銀溶出量が少なかった。一方、金属系清浄剤を含有しない場合（比較例3）、金属系清浄剤添加量が下限値以下の場合（比較例1）、ホウ素含量が多すぎる場合（比較例2、比較例5）、窒素含量が多すぎる場合（比較例4）は、酸化安定度試験後の試験油中への銀溶出量が多く、銀含有材料に対する腐食防止性が劣ることがわかった。

[0075] 以上、現時点において、最も実践的であり、かつ、好ましいと思われる実施形態に関連して本発明を説明したが、本発明は、本願明細書中に開示された実施形態に限定されるものではなく、請求の範囲及び明細書全体から読み取れる発明の要旨あるいは思想に反しない範囲で適宜変更可能であり、そのような変更を伴う潤滑油組成物もまた本発明の技術的範囲に包含されるものとして理解されなければならない。

産業上の利用可能性

[0076] 本発明の潤滑油組成物は、それが接触する銀含有材料が腐食するのを抑制することから、潤滑油として使用した場合に、銀含有材料及び銀含有材料を有する機械や装置を保護することができる。また、潤滑油組成物中にジアルキルジチオリン酸亜鉛を含有しているので、摩耗防止性、酸化防止性を維持しつつ、銀の硫化腐食を抑制できる。そのため、各種内燃機関用の潤滑油、特にディーゼルエンジン用、鉄道車両用ディーゼルエンジン用、自動車用ガソリンエンジン用、4サイクル二輪車エンジン用の潤滑油として、好適に使用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 鉱油系基油及び／又は合成系基油からなる潤滑油基油、(A) 金属系清浄剤、(B) 1種又は2種以上のアルケニルコハク酸イミド及び／又はホウ素含有アルケニルコハク酸イミド、並びに、(C) ジアルキルジチオリン酸亜鉛を含有してなる、潤滑油組成物であって、該潤滑油組成物全量基準で、
- (A) 成分を、金属量として0.12質量%以上2.0質量%以下、
 - (B) 成分を、ホウ素量として0質量%以上0.03質量%以下、窒素量として0.005質量%以上0.08質量%未満で、かつ、前記ホウ素量(B)と前記窒素量(N)との質量比(B/N)が0以上0.55以下となる量、
 - (C) 成分を、リン量として0.005質量%以上0.10質量%以下、
- 含有している、銀含有材料と接触する潤滑油組成物。
- [請求項2] 前記(A)成分に起因する金属量(M)と前記(B)成分に起因する窒素量(N)との質量比(M/N)が1.6以上である、請求項1に記載の潤滑油組成物。
- [請求項3] 前記(A)成分が、アルカリ金属フェネート、アルカリ土類金属フェネート、アルカリ金属サリシレート、または、アルカリ土類金属サリシレートのいずれかである、請求項1または2に記載の潤滑油組成物。
- [請求項4] 前記潤滑油基油の硫黄分が50ppm未満である、請求項1～3のいずれかに記載の潤滑油組成物。
- [請求項5] 潤滑油として請求項1～4のいずれかに記載の潤滑油組成物を銀含有材料に接触させる工程を備えた、潤滑油と接触する銀含有材料の保護方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/064545

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10M169/04, C10M101/02, C10M107/02, C10M129/10, C10M129/54, C10M133/16, C10M137/10, C10M139/00, C10M159/22, C10N10/02, C10N10/04, C10N30/06, C10N30/10, C10N30/12, 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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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	JP 2005-68171 A (Nippon Oil Corp.), 17 March 2005 (17.03.2005), claims; paragraph [0040]; table 2 & EP 1418353 A2 & JP 2004-155891 A & JP 2005-60416 A & US 2004/0092405 A1 & US 2005/0213854 A1 & US 2008/0167206 A1	1-5
A	JP 2007-23289 A (Chevron Oronite Co., L.L.C.), 01 February 2007 (01.02.2007), claims; paragraph [0003] & EP 1746148 A1 & US 2007/0021312 A1	1-5
A	GB 1415964 A (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING CO.), 03 December 1975 (03.12.1975), page 1, lines 9 to 17 & DE 2357199 A & FR 2215462 A	1-5

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 November, 2009 (04.11.09)

Date of mailing of the international search report
17 November, 2009 (17.11.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/064545

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5302304 A (ETHYL CORPRARION), 12 April 1994 (12.04.1994), column 1, lines 29 to 32 (Family: none)	1-5
A	JP 2005-220197 A (Nippon Oil Corp.), 18 August 2005 (18.08.2005), claims; example 1 (Family: none)	1-5
P,X	JP 2008-248213 A (Nippon Oil Corp.), 16 October 2008 (16.10.2008), claims; paragraphs [0065] to [0070] (Family: none)	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/064545

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

C10M169/04(2006.01) i, *C10M101/02*(2006.01) n, *C10M107/02*(2006.01) n,
C10M129/10(2006.01) n, *C10M129/54*(2006.01) n, *C10M133/16*(2006.01) n,
C10M137/10(2006.01) n, *C10M139/00*(2006.01) n, *C10M159/22*(2006.01) n,
C10N10/02(2006.01) n, *C10N10/04*(2006.01) n, *C10N30/06*(2006.01) n,
C10N30/10(2006.01) n, *C10N30/12*(2006.01) n, *C10N40/25*(2006.01) n

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

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. 特別ページ参照

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C10M169/04, C10M101/02, C10M107/02, C10M129/10, C10M129/54, C10M133/16, C10M137/10, C10M139/00, C10M159/22, C10N10/02, C10N10/04, C10N30/06, C10N30/10, C10N30/12, 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	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009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	JP 2005-68171 A (新日本石油株式会社) 2005.03.17, 特許請求の範囲、段落[0040]、表 2 & EP 1418353 A2 & JP 2004-155891 A & JP 2005-60416 A & US 2004/0092405 A1 & US 2005/0213854 A1 & US 2008/0167206 A1	1-5
A	JP 2007-23289 A (シェブロン・オロナイト・カンパニー・エルエル シー) 2007.02.01, 特許請求の範囲、段落[0003] & EP 1746148 A1 & US 2007/0021312 A1	1-5

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日
04.11.2009

国際調査報告の発送日
17.11.2009

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
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)
天野 宏樹
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
A	GB 1415964 A (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY) 1975. 12. 03, 第1頁第9-17行 & DE 2357199 A & FR 2215462 A	1-5
A	US 5302304 A (ETHYL CORPORARION) 1994. 04. 12, 第1欄第29-32行 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2005-220197 A (新日本石油株式会社) 2005. 08. 18, 特許請求の範囲、実施例1 (ファミリーなし)	1-5
P, X	JP 2008-248213 A (新日本石油株式会社) 2008. 10. 16, 特許請求の範囲、段落[0065]-[0070] (ファミリーなし)	1-5

発明の属する分野の分類

C10M169/04(2006.01) i, C10M101/02(2006.01)n, C10M107/02(2006.01)n,
C10M129/10(2006.01)n, C10M129/54(2006.01)n, C10M133/16(2006.01)n,
C10M137/10(2006.01)n, C10M139/00(2006.01)n, C10M159/22(2006.01)n,
C10N10/02(2006.01)n, C10N10/04(2006.01)n, C10N30/06(2006.01)n, C10N30/10(2006.01)n,
C10N30/12(2006.01)n, C10N40/25(2006.01)n