



<p>(51) 国際特許分類6 C10M 135/18, 139/00, 137/10, 135/20, 135/36, 151/02, 151/04, 159/20, 155/04 // C10N 10:12, 10:04, 10:02, 10:16, 30:06</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/08280</p> <p>(43) 国際公開日 1997年3月6日(06.03.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP96/02436</p> <p>(22) 国際出願日 1996年8月30日(30.08.96)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平7/245505 1995年8月30日(30.08.95) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東燃株式会社(TONEN CORPORATION)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区一ツ橋一丁目1番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者：および</p> <p>(75) 発明者／出願人 (米国についてののみ) 浅野 聡(ASANO, Satoshi)[JP/JP] 山田美智也(YAMADA, Michiya)[JP/JP] 富沢広隆(TOMIZAWA, Hiroataka)[JP/JP] 〒356 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1号 東燃株式会社 総合研究所内 Saitama, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 山崎行造, 外(YAMASAKI, Yukuzo et al.) 〒100 東京都千代田区永田町1丁目11番28号 相互永田町ビルディング8階 Tokyo, (JP)</p>	<p>(81) 指定国 AU, CA, SG, US, 欧州特許 (BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54)Title: LUBRICATING OIL COMPOSITION</p> <p>(54)発明の名称 潤滑油組成物</p> <p>(57) Abstract A lubricating oil composition prepared by blending a lube base oil with a molybdenum oxysulfide dithiocarbamate with a specified structure, zinc dialkyl dithiophosphate, sulfur compounds, metallic detergents, and boron compounds. The content of molybdenum originating in the dithiocarbamate, that of phosphorus originating in the dithiophosphate, that of the sulfur originating in the sulfur compounds, that of the detergent, and that of the boron originating in the boron compounds are 200-2,000 ppm, 0.02-0.15 wt.%, 0.02-0.30 wt.%, 1-10 wt.%, and 0.005-0.06 wt.%, respectively, based on the whole composition. The composition is excellent in oxidation resistance, does not undergo deterioration caused by nitrogen oxide gases, and can retain the effect of lowering the friction of engines for long.</p>		

(57) 要約

潤滑油基油に対して、特定構造を有する硫化オキシモリブデンジチオカルバメート、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、硫黄化合物、金属系清浄剤及びホウ素含有化合物を配合した潤滑油組成物であって、組成物全重量に基づき、硫化オキシモリブデンジチオカルバメートに由来するモリブデンの量が200~2,000ppmであり、ジアルキルジチオリン酸亜鉛に由来するリンの量が0.02~0.15重量%であり、硫黄化合物に由来する硫黄の量が0.02~0.30重量%であり、金属系清浄剤の含有量が1~10重量%であり、ホウ素含有化合物に由来するホウ素の量が0.005~0.06重量%である、耐酸化性に優れ窒素酸化物ガスの影響を受けて劣化することなく、エンジンの摩擦低減効果を長期にわたって維持することができる潤滑油組成物を提供する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AZ	アゼルバイジャン	FI	フィンランド	LS	レソト	SD	スーダン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	FR	フランス	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BF	ブルキナ・ファソ	GE	グルジア	MC	モナコ	SK	スロヴァキア
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MD	モルドヴァ共和国	SN	セネガル
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TD	チャド
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド			TG	トーゴ
CA	カナダ	IL	イスラエル	ML	マリ	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MR	モリタニア	TR	トルコ
CH	スイス	JP	日本	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	US	アメリカ合衆国
CU	キューバ	KR	大韓民国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン
CZ	チェッコ共和国	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	VN	ヴェトナム

明 細 書

潤 滑 油 組 成 物

発明の技術分野

本発明は、新規な潤滑油組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は、優れた低摩耗性及び低摩擦性を有し、かつ、窒素酸化物ガスを含む空気雰囲気中でも劣化せず、長期にわたる低摩擦性の持続性を有する、内燃機関、自動変速機、緩衝器、パワーステアリングなどの潤滑油、特に内燃機関用潤滑油として好適に用いることができる潤滑油組成物に関するものである。

背景技術

内燃機関や、自動変速機、緩衝器、パワーステアリングなどの駆動系機器、ギヤなどには、その作動を円滑にするために潤滑油が用いられている。特に内燃機関用潤滑油は、主としてピストンリングとシリンダライナ、クランク軸やコネクティングロッドの軸受、カムとバルブリフタを含む動弁機構など、各種摺動部分の潤滑のほか、エンジン内の冷却や燃焼生成物の清浄分散、さらには錆や腐食を防止するなどの作用を果たす。

このように、内燃機関用潤滑油には多様な性能が要求され、しかも近年の内燃機関の低燃費化、高出力化、運転条件の過酷化などの高性能化に伴い、高度な潤滑油性能が要求されてきている。一方、内燃機関における燃焼ガスは、その一部がピストンとシリンダの間からブローバイガスとしてクランクケース内に漏洩する。この燃焼ガス中には窒素酸化物ガスがかなり高濃度で含まれており、これがブローバイガス中の酸素と共に内燃機関用潤滑油を劣化させる。近年における内燃機関の高性能化により、クランクケース内に漏洩する窒素酸化物ガスの濃度が増加する傾向にある。したがって、内燃機関用潤滑油には、上記の要求性能を満たし、窒素酸化物ガス含有空気雰囲気下においても劣化を生じないために、例えば、摩耗防止剤、金属系清浄剤、無灰分散剤、酸化防止剤などの種々の添加剤が配合されている。

内燃機関用潤滑油の基本的機能として、特に、あらゆる条件下で機関を円滑に作用させ、摩耗、焼付き防止を行うことが重要である。エンジン潤滑部は、大部分が流体潤滑状態にあるが、動弁系やピストンの上下死点などでは境界潤滑状態

となりやすく、このような境界潤滑状態における摩耗防止性は、一般にジチオ磷酸亜鉛の添加によって付与されている。

内燃機関では、潤滑油が関与する摩擦部分でのエネルギー損失が大きいため、摩擦損失低減や燃費低減対策として、摩擦調整剤が潤滑油に添加されている。この摩擦調整剤としては、例えば、有機モリブデン化合物、脂肪酸エステル、アルキルアミンなどが一般に用いられている。

発明の概要

本発明は、このような事情のもとで、鋭意研究の結果、摩擦調整剤は使用開始初期には添加効果が認められるが、空気中の酸素による酸化劣化を受けるとその効果を喪失し、特に窒素酸化物ガスの存在下ではその効果の低減が著しいという点を見だし、窒素酸化物ガスの影響を受けることなく、エンジンの摩擦低減効果を長期にわたって維持することができる潤滑油組成物を提供することを目的としてなされたものである。

本発明者らは、前記の好ましい性質を有する潤滑油組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、潤滑油基油に対して、特定のアルキル基を有する硫化オキシモリブデンジチオカルバメート、特定のアルキル基を有するジアルキルジチオ磷酸亜鉛及び特定の硫黄化合物、特定の金属系清浄剤及びホウ素含有化合物を、それぞれ特定の割合で配合した潤滑油組成物が、その目的に適合しうることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、

(1) 潤滑油基油に対して、(A) 炭素数が8～18のアルキル基を有する硫化オキシモリブデンジチオカルバメート、(B) 炭素数1～18の第一級アルキル基を有するジアルキルジチオ磷酸亜鉛、(C) 炭素数が2～18のアルキル基を有するジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛、ジアルキルジチオカルバミン酸銅又はジアルキルジチオカルバミン酸ニッケル、アルキル基の炭素数が2～18であるテトラアルキルチウラムダイサルファイド、炭素数が2～18のアルキル基を有するダイサルファイド、炭素数が6～18のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を有するダイサルファイド、炭素数が3～24でかつ硫黄を含む置換基を有するチアジアゾール化合物、硫化オレフィン、硫化魚油及び

硫化鯨油よりなる群より選ばれた1種以上の硫黄化合物、(D)カルシウムサリチレート、マグネシウムサリチレート、カルシウムスルホネート、マグネシウムスルホネート及びカルシウムフェネートよりなる群より選ばれた1種以上の金属系清浄剤及び(E)ホウ素含有化合物を配合した潤滑油組成物であって、組成物全重量に基づき、硫化オキシモリブデンジチオカルバメートに由来するモリブデンの量が200~2,000ppm(重量比)であり、ジアルキルジチオリン酸亜鉛に由来するリンの量が0.02~0.15重量%であり、硫黄化合物に由来する硫黄の量が0.02~0.30重量%であり、金属系清浄剤の含有量が1~10重量%であり、ホウ素含有化合物に由来するホウ素の量が0.005~0.06重量%であることを特徴とする潤滑油組成物を提供するものである。

さらに、本発明の好ましい態様として、

(2) (A) 硫化オキシモリブデンジチオカルバメートのアルキル基の炭素数が8~13であり、(B) ジアルキルジチオリン酸亜鉛の第一級アルキル基の炭素数が3~12であり、(E) ホウ素含有化合物がホウ素含有コハク酸イミドである前記の潤滑油組成物、及び、

(3) 組成物全重量に基づき、硫化オキシモリブデンジチオカルバメートに由来するモリブデンの量が300~800ppm(重量比)であり、ジアルキルジチオリン酸亜鉛に由来するリンの量が0.04~0.12重量%であり、ホウ素含有化合物に由来するホウ素の量が0.01~0.04重量%である前記の潤滑油組成物を挙げることができる。

実施態様の詳細な説明

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の潤滑油組成物において用いられる潤滑油基油については特に制限はなく、従来、潤滑油の基油として慣用されているもの、例えば、鉱油や合成油を使用することができる。

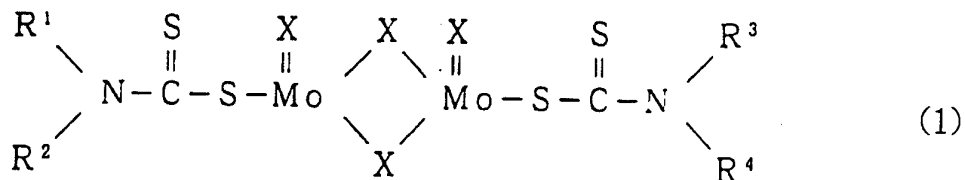
鉱油としては、潤滑油原料をフェノール若しくはフルフラールなどの芳香族抽出溶剤を用いた溶剤精製により得られるラフィネート、シリカーアルミナを担体とするコバルト若しくはモリブデンなどの水素化処理触媒を用いた水素化処理により得られる水素化処理油、又はワックスの異性化により得られる潤滑油留分な

どの鉱油、例えば、60ニュートラル油、100ニュートラル油、150ニュートラル油、300ニュートラル油、500ニュートラル油、ブライトストックなどを挙げるができる。

一方、合成油としては、例えば、ポリ α -オレフィンオリゴマー、ポリブテン、アルキルベンゼン、ポリオールエステル、ポリグリコールエステル、二塩基酸エステル、リン酸エステル、シリコン油などを挙げるができる。これらの基油はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、また鉱油と合成油とを混合使用してもよい。

本発明の潤滑油組成物において用いられる基油としては、100℃における粘度が3~20mm²/sの範囲にあるものが好適であり、なかでも、芳香族成分3重量%以下、硫黄分50ppm以下及び窒素分50ppm以下の水素化分解油及びワックス異性化油が特に好適である。

本発明の潤滑油組成物に配合する硫化オキシモリブデンジチオカルバメートとしては、一般式(1)、



(式中、R¹、R²、R³及びR⁴はそれぞれ炭素数8~18のアルキル基であり、それらは互いに同一でも異なってもよく、Xは硫黄又は酸素である。)で表される化合物を用いる。

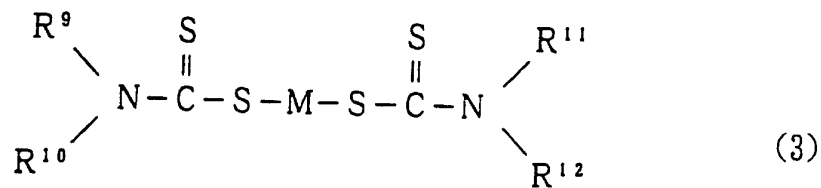
一般式(1)におけるR¹、R²、R³及びR⁴で表される炭素数8~18のアルキル基は、直鎖状でも分枝鎖状であってもよい。本発明の潤滑油組成物においては、R¹、R²、R³及びR⁴で表されるアルキル基の炭素数が8~13であることが特に好ましい。

R¹、R²、R³及びR⁴で表されるアルキル基の具体例としては、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、オクタデシル基を挙げ

磷酸亜鉛を用いることが特に好ましい。

本発明の潤滑油組成物において、ジアルキルジチオ磷酸亜鉛は、組成物全重量に基づきジアルキルジチオ磷酸亜鉛に由来する磷の量が0.02～0.15重量%となるよう、好ましくは0.04～0.12重量%となるよう配合する。ジアルキルジチオ磷酸亜鉛の配合量が、組成物全重量に基づくジアルキルジチオ磷酸亜鉛に由来する磷の量が0.02重量%未満となる量であると、耐摩耗性が不十分となる上、高油温かつ低速回転の運転条件下で満足しうる低摩擦係数が得られず、ジアルキルジチオ磷酸亜鉛の配合量が、組成物全重量に基づくジアルキルジチオ磷酸亜鉛に由来する磷の量が0.15重量%を超えると、その量の割には効果の向上が認められない。

本発明の潤滑油組成物に配合するジアルキルジチオカルバミン酸塩としては、一般式(3)、

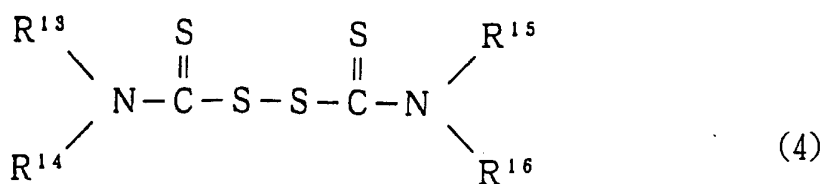


(式中、Mは亜鉛、銅又はニッケルであり、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は炭素数2～18のアルキル基であり、それらは互いに同一でも異なってもよい。)

で表される化合物を用いる。

一般式(3)におけるR⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²で表される炭素数2～18のアルキル基は、直鎖状でも分枝鎖状であってもよく、例えば、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、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、オクタデシル基を挙げることができる。

本発明の潤滑油組成物に配合するテトラアルキルチウラムダイサルファイドとしては、一般式(4)、



(式中、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} は炭素数2～18のアルキル基であり、それらは互いに同一でも異なってもよい。)

で表される化合物を用いる。

一般式(4)における R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} で表される炭素数2～18のアルキル基は、直鎖状でも分枝鎖状であってもよく、例えば、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、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、オクタデシル基を挙げることができる。

本発明の潤滑油組成物に配合するダイサルファイドとしては、一般式(5)、



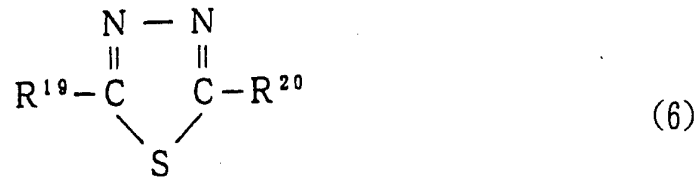
(式中、 R^{17} 及び R^{18} は炭素数2～18のアルキル基又は炭素数6～18のアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基であり、それらは互いに同一でも異なってもよい。)

で表される化合物を用いる。

一般式(5)における R^{17} 及び R^{18} で表される炭素数2～18のアルキル基は、直鎖状でも分枝鎖状であってもよく、例えば、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、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、オクタデシル基を挙げることかでき、又、 R^{17} 及び R^{18} で表される炭素数6～18のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基としては、例えば、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基、メチルベンジル基、ジフェニルメチル基などを挙げることかできる。

本発明の潤滑油組成物に配合する硫黄を含む置換基を有するチアジアゾール化

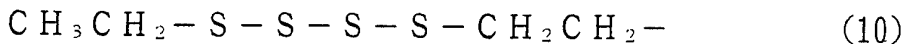
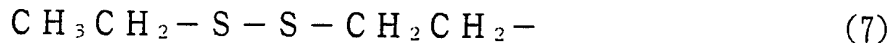
化合物としては、一般式(6)、



(式中、 R^{19} 及び R^{20} は炭素数3～24でかつ硫黄原子を1個以上含む1価の基であり、それらは互いに同一でも異なってもよい。)

で表される化合物を用いる。

一般式(6)における R^{19} 及び R^{20} で表される炭素数が3～24でかつ硫黄原子を1個以上を含む1価の基としては、例えば、5-チアノニル基、2,5-ジチアヘキシル基、3,4-ジチアヘキシル基、4,5-ジチアヘキシル基、3,4,5-トリチアヘプチル基、3,4,5,6-テトラチアオクチル基、5-チア-2-ヘプテニル基、4-チアシクロヘキシル基、1,4-ジチアナフチル基、5-(メチルチオ)オクチル基、4-(エチルチオ)-2-ペンテニル基、4-(メチルチオ)シクロヘキシル基、4-メルカプトフェニル基、4-(メチルチオ)フェニル基、4-(ヘキシルチオ)ベンジル基などを挙げるができる。これらの中で、式(7)で表される3,4-ジチアヘキシル基、式(8)で表される4,5-ジチアヘキシル基、式(9)で表される3,4,5-トリチアヘプチル基、式(10)で表される3,4,5,6-テトラチアオクチル基などのように、鎖中において2～4個の硫黄原子が連続して結合した基が特に好ましい。



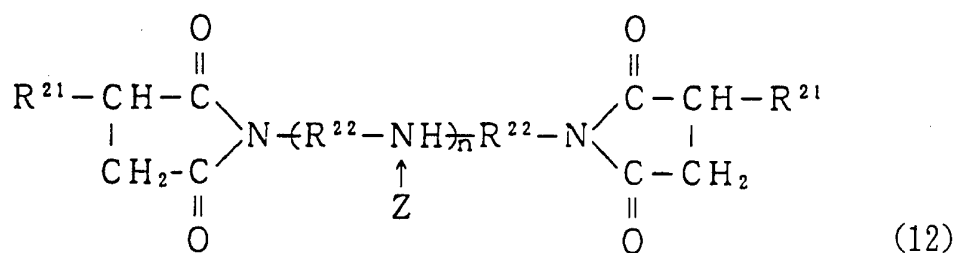
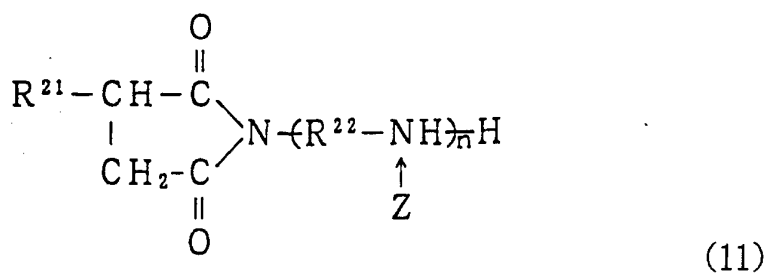
本発明の潤滑油組成物に配合する硫化オレフィン、イソブチレンなどの重合物を硫化処理して得られる硫黄含有量が25～40重量%の硫化オレフィン(多硫化物)であり、硫化魚油及び硫化鯨油は、魚油及び鯨油を同様に硫化処理して得られるものである。

本発明の潤滑油組成物において、一般式(3)で表されるジアルキルジチオカルバミン酸塩、一般式(4)で表されるテトラアルキルチウラムダイサルファイド、一般式(5)で表されるダイサルファイド、一般式(6)で表されるチアジアゾール化合物、硫化オレフィン、硫化魚油及び硫化鯨油は、1種又は、2種以上を組み合わせ、用いることができる。これらの硫黄化合物は、組成物全重量に基づき、これらの硫黄化合物に由来する硫黄の量が0.02~0.30重量%になるよう配合される。これらの硫黄化合物の配合量が、組成物全重量に基づくこれらの硫黄化合物に由来する硫黄の量が0.02重量%未満となる量であると、摩擦低減を長期にわたって持続する効果が不十分となる。これらの硫黄化合物の配合量が、組成物全重量に基づくこれらの硫黄化合物に由来する硫黄の量が0.30重量%を超える量であると、その量の割には効果の向上が認められない。

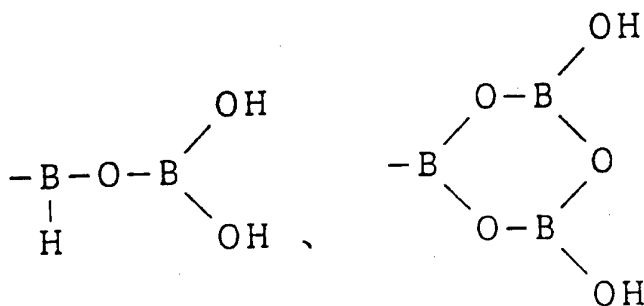
本発明の潤滑油組成物においては、カルシウムサリチレート、マグネシウムサリチレート、カルシウムスルホネート、マグネシウムスルホネート及びカルシウムフェネートよりなる群より選ばれた1種又は2種以上の金属系清浄剤を配合する。これらの金属系清浄剤は、組成物全重量に対して1~10重量%配合される。これらの金属系清浄剤の配合量が、組成物全重量に基づき1重量%未満であると、清浄効果が不十分であり、これらの金属系清浄剤の配合量が、組成物全重量に基づき10重量%を超えると、その量の割には効果の向上が認められず、むしろ灰分が増加する。

本発明の潤滑油組成物においては、組成物の全塩基価を3~10とすることが好ましく、全塩基価を4~7とすることがより好ましい。全塩基価はJISK 2501にしたがって測定することができる。全塩基価の調整は、適当な塩基価をもつ金属系清浄剤を選定することにより好適に行うことができる。

本発明の潤滑油組成物において、ホウ素含有化合物としては具体的に、ホウ素含有コハク酸イミド、ホウ素含有コハク酸エステルなどが挙げられる。ホウ素含有コハク酸イミドとしては、例えば、下記一般式(11)、(12)などで表されるものが挙げられる。



(式中、 R^{21} は炭素数1～50の炭化水素基、 R^{22} は炭素数2～5のアルキレン基、 n は1～10であり、一般式(12)の化合物において2個の R^{21} は同一でも異なってもよく、一般式(11)において n 個、一般式(12)において $n+1$ 個の R^{22} は同一でも異なってもよく、 Z はホウ素含有置換基であり、 Z としては、例えば、



などを挙げるができる。)

具体的には、例えば、ECA 5025 (エクソンケミカル社製)、LUBRIZOL 935 (ルブリゾル社製)などが挙げられる。

消泡剤、防錆剤、腐食防止剤などを適宜配合することができる。

他の摩擦調整剤としては、例えば、多価アルコール部分エステル、アミン、アミド、硫化エステルなどを挙げることができる。

他の金属系清浄剤としては、例えば、バリウムスルホネート、バリウムフェネートなどを挙げることができ、これらは通常0.1～5重量%の割合で使用される。

他の摩耗防止剤としては、例えば、チオ燐酸金属塩、硫黄化合物、燐酸エステル、亜燐酸エステルなどを挙げることができ、これらは通常0.05～5.0重量%の割合で使用される。

他の無灰分散剤としては、例えば、コハク酸イミド系、コハク酸アミド系、ベンジルアミン系、エステル系のものなどを挙げることができ、これらは通常0.5～7重量%の割合で使用される。

酸化防止剤としては、例えば、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- α -ナフチルアミンなどのアミン系酸化防止剤、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)などのフェノール系酸化防止剤などを挙げることができ、これらは通常0.05～4重量%の割合で使用される。

粘度指数向上剤としては、例えば、ポリメタクリレート系、ポリイソブチレン系、エチレン-プロピレン共重合体系、スチレン-ブタジエン水添共重合体系などを挙げることができ、これらは通常0.5～35重量%の割合で使用される。

流動点降下剤としては、例えば、ポリアルキルメタクリレート、塩素化パラフィン-ナフタレン縮合物、アルキル化ポリスチレンなどを挙げることができる。

消泡剤としては、例えば、ジメチルポリシロキサンやポリアクリル酸などを挙げることができる。

防錆剤としては、例えば、脂肪酸、アルケニルコハク酸部分エステル、脂肪酸セッケン、アルキルスルホン酸塩、脂肪酸多価アルコールエステル、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などを挙げることができる。

腐食防止剤としては、例えば、ベンゾトリアゾールやベンゾイミダゾールなど

を挙げるができる。

実施例

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。

なお、潤滑油組成物の摩擦係数は、往復動すべり摩擦試験機〔SRV摩擦試験機〕を用い、振動数50Hz、振幅3mm、荷重25N、温度80℃、試験時間25分において測定した。

また、窒素酸化物ガス含有空気による酸化試験は、試験油150mlについて、温度130℃、窒素酸化物（NO_x）濃度1容量%、流速2リットル/時、試験時間8時間で行った。

実施例1～10及び比較例1～2

実施例1～10は、（A）硫化オキシモリブデンジチオカルバメート、（B）ジアルキルジチオリン酸亜鉛、（C）ジアミルジチオカルバミン酸亜鉛、ジブチルジチオカルバミン酸銅、テトラブチルチウラムダイサルファイド、ジベンジルダイサルファイド又はジ（チアノニル）チアジアゾール、（D）カルシウムサリチレート及び（E）ホウ素含有コハク酸イミドを配合した潤滑油組成物である。

また、比較例1～2は、（A）成分、（B）成分、（D）成分及び（E）成分は含有するが、（C）成分を含有しない潤滑油組成物である。

基油（100ニュートラル油、100℃における粘度4.4mm²/s）に対し、表1に示す種類と量の各配合成分を含有する潤滑油組成物を調製し、調製直後の摩擦係数、及び、窒素酸化物ガスの存在下、130℃で8時間保持して酸化したのちの摩擦係数を測定した。結果を表1に示す。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 1	比較例 2
	C ₈ -MoDTCのモリブデン量(ppm)	600	600	400	-	600	600	600	600	600	600	600
C ₁₂ -MoDTCのモリブデン量(ppm)	-	-	-	600	-	-	-	-	-	-	-	600
C ₈ -ZnDTP (第一級) の燐量(重量%)	0.10	0.10	0.10	0.10	0.06	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
C ₈ -ZnDTC の硫黄量(重量%)	0.15	0.05	0.10	0.10	0.10	-	-	-	-	-	-	-
C ₄ -CuDTCの硫黄量(重量%)	-	-	-	-	-	0.05	-	-	-	-	-	-
テトラブチルチウラムダイサルファイドの硫黄量(重量%)	-	-	-	-	-	-	0.10	-	-	-	-	-
ジベンジルダイサルファイドの硫黄量(重量%)	-	-	-	-	-	-	-	0.10	0.05	-	-	-
2,5-ジ(4,5-ジチアノニル)-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.10	-	-
1,3,4-チアジアゾールの硫黄量(重量%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
カルシウムサリチレート(重量%)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
ホウ素含有コハク酸イミドのホウ素量(重量%)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
摩擦係数	0.087	0.087	0.090	0.090	0.089	0.094	0.092	0.085	0.086	0.090	0.086	0.091
	0.090	0.091	0.094	0.095	0.097	0.101	0.095	0.087	0.094	0.096	0.167	0.175

注) C₈-MoDTC: 硫化オキシモリブデン-N,N-ジオクチルジチオカルバメート
 C₁₂-MoDTC: 硫化オキシモリブデン-N,N-ジトリデシルジチオカルバメート
 C₈-ZnDTP(第一級): ジ-2-エチルヘキシルジチオカルバメート
 C₈-ZnDTC: ジアミルジチオカルバミン酸亜鉛
 C₄-CuDTC: ジブチルジチオカルバミン酸銅

実施例1～10の本発明の潤滑油組成物は、いずれも摩擦係数が低く良好な摩擦特性を示し、かつ、窒素酸化物ガスの存在下、130℃で8時間加熱して酸化した後も、摩擦係数はほとんど変化なく、これらの潤滑油組成物は良好な耐酸化性を有していることがわかる。これに対して、(C)成分である硫黄化合物を含有しない比較例1～2の潤滑油組成物は、調製直後の摩擦係数は低いが、窒素酸化物ガスの存在下、130℃で8時間加熱して酸化した後には摩擦係数が高くなり、耐酸化性に劣っていることが分かる。

本発明の潤滑油組成物は、基油に対して、特定構造の硫化オキシモリブデンジチオカルバメート、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、硫黄化合物、金属系清浄剤、ホウ素含有化合物を配合することによって、優れた低摩耗性を有するとともに、高温かつ窒素酸化物ガスの存在下においても耐酸化性を発揮して良好な摩擦特性（低摩擦性）を持続し、内燃機関、自動変速機、緩衝器、パワーステアリングなどの潤滑油、特に、内燃機関用潤滑油として好適に用いることができる。

請求の範囲

1. 潤滑油基油に対して、(A) 炭素数が8~18のアルキル基を有する硫化オキシモリブデンジチオカルバメート、(B) 炭素数1~18の第一級アルキル基を有するジアルキルジチオリン酸亜鉛、(C) 炭素数が2~18のアルキル基を有するジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛、ジアルキルジチオカルバミン酸銅又はジアルキルジチオカルバミン酸ニッケル、アルキル基の炭素数が2~18であるテトラアルキルチウラムダイサルファイド、炭素数が2~18のアルキル基を有するダイサルファイド、炭素数が6~18のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を有するダイサルファイド、炭素数が3~24でかつ硫黄を含む置換基を有するチアジアゾール化合物、硫化オレフィン、硫化魚油及び硫化鯨油よりなる群より選ばれた1種以上の硫黄化合物、(D) カルシウムサリチレート、マグネシウムサリチレート、カルシウムスルホネート、マグネシウムスルホネート及びカルシウムフェネートよりなる群より選ばれた1種以上の金属系清浄剤及び(E) ホウ素含有化合物を配合した潤滑油組成物であって、組成物全重量に基づき、硫化オキシモリブデンジチオカルバメートに由来するモリブデンの量が200~2,000 ppm(重量比)であり、ジアルキルジチオリン酸亜鉛に由来するリンの量が0.02~0.15重量%であり、硫黄化合物に由来する硫黄の量が0.02~0.30重量%であり、金属系清浄剤の含有量が1~10重量%であり、ホウ素含有化合物に由来するホウ素の量が0.005~0.06重量%であることを特徴とする潤滑油組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/02436

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl⁶ C10M135/18, C10M139/00, C10M137/10, C10M135/20, C10M135/36, C10M151/02, C10M151/04, C10M159/20, C10M155/04, C10N10:12, C10N10:04, C10N10:02, C10N10:16, C10N30:06
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) Int. Cl⁶ C10M135/18, C10M139/00, C10M137/10, C10M135/20, C10M135/36, C10M151/02, C10M151/04, C10M159/20, C10M155/04, C10N10:12, C10N10:04, C10N10:02, C10N10:16, C10N30:06

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

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, 62-181397, A (Amoko Corp.), August 8, 1987 (08. 08. 87) & US, 4767551, A & EP, 225580, A2	1
X	JP, 57-42797, A (Masaaki Takase), March 10, 1982 (10. 03. 82) (Family: none)	1
X	JP, 1-503545, A (Max Grill GmbH.), November 30, 1989 (30. 11. 89) & EP, 286140, A1	1
X	JP, 5-311188, A (Toyota Motor Corp.), November 22, 1993 (22. 11. 93) & US, 5389452, A & EP, 569006, A1	1
X	JP, 6-184578, A (Oronite Japan Ltd.), July 5, 1994 (05. 07. 94) (Family: none)	1

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 document 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 November 7, 1996 (07. 11. 96)	Date of mailing of the international search report November 19, 1996 (19. 11. 96)
--	--

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

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int Cl ^o C10M135/18, C10M139/00, C10M137/10, C10M135/20, C10M135/36, C10M151/02, C10M151/04, C10M159/20, C10M155/04, C10N10:12, C10N10:04, C10N10:02, C10N10:16, C10N30:06		
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 ^o C10M135/18, C10M139/00, C10M137/10, C10M135/20, C10M135/36, C10M151/02, C10M151/04, C10M159/20, C10M155/04, C10N10:12, C10N10:04, C10N10:02, C10N10:16, C10N30:06		
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		
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	J P, 6 2 - 1 8 1 3 9 7, A (アモコ コーポレーション) 8. 8月. 1 9 8 7 (0 8. 0 8. 8 7) & U S, 4 7 6 7 5 5 1, A & E P, 2 2 5 5 8 0, A 2	1
X	J P, 5 7 - 4 2 7 9 7, A (高瀬正明) 1 0. 3月. 1 9 8 2 (1 0. 0 3. 8 2) (ファミリーなし)	1
X	J P, 1 - 5 0 3 5 4 5, A (マックス グリル ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル) 3 0. 1 1月. 1 9 8 9 (3 0. 1 1. 8 9) & E P, 2 8 6 1 4 0, A 1	1
X	J P, 5 - 3 1 1 1 8 8, A (トヨタ自動車株式会社) 2 2. 1 1月. 1 9 9 3 (2	1
<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」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
0 7. 1 1. 9 6	1 9. 1 1. 9 6	
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 1 0 0 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) 福井 悟 印	4 H 9 4 5 0
	電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1	内線 3 4 4 3

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	2. 11. 93) & US, 5389452, A & EP, 569006, A1 JP, 6-184578, A (オロナイトジャパン株式会社) 5. 7月. 1994 (05. 07. 94) (ファミリーなし)	1