

(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
2015年6月25日(25.06.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/093410 A1

- (51) 国際特許分類:
C10M 145/22 (2006.01) C10N 30/00 (2006.01)
C10N 20/00 (2006.01) C10N 30/06 (2006.01)
C10N 20/02 (2006.01) C10N 40/25 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/083026
- (22) 国際出願日: 2014年12月12日(12.12.2014)
- (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 2013-259142 2013年12月16日(16.12.2013) JP
特願 2014-152928 2014年7月28日(28.07.2014) JP
- (71) 出願人: 富士フィルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP). トヨタ自動車株式会社(TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 藤原 淑記(FUJIWARA Toshiki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フィルム株式会社内 Kanagawa (JP). 鈴木博幸(SUZUKI Hiroyuki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フィルム株式会社内 Kanagawa (JP). 渡辺 幸輔(WATANABE Saisuke); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フィルム株式会社内 Kanagawa (JP). 福富 一平(FUKUTOMI Ippei); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 村上 元一(MURAKAMI Motoichi); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 鈴木 徹志(SUZUKI Tetsushi); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8階 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, 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), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[続葉有]

(54) Title: LUBRICATING OIL COMPOSITION FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINES OF PASSENGER AND COMMERCIAL FOUR-WHEELED VEHICLES

(54) 発明の名称: 乗用および商用の四輪自動車の内燃機関用潤滑油組成物

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a lubricating oil composition to be used in internal combustion engines of passenger and commercial four-wheeled vehicles, wherein the lubricating oil composition can actualize exceptional fuel economy and wear resistance reliability. The present invention pertains to a lubricating oil composition for the internal combustion engines of four-wheeled motor vehicles, the lubricating oil composition containing a base oil and a composite polyester mixture, wherein: the base oil contains poly- α -olefin, ester-based base oil, and at least one type of partially hydrogenated mineral oil; the composite polyester mixture contains polyester obtained by condensing a polyhydric alcohol, a polycarboxylic acid, and a monohydric alcohol having an oxyalkylene group; the content ratio of composite polyester mixture is 0.01 mass% or more relative to the total mass of the lubricating oil composition for internal combustion engines; the 150°C high-temperature shear viscosity (HTHS viscosity) of the lubricating oil composition for internal combustion engines is 1.0-2.6 mPa·s; and the NOACK evaporation level is 40% or less.

(57) 要約: 本発明は、乗用及び商用の四輪自動車の内燃機関に用いられる潤滑油組成物であって、優れた燃費性能と耐摩耗信頼性を発揮し得る潤滑油組成物を提供することを課題とする。本発明は、基油と複合ポリエステル混合物を含む乗用及び商用の四輪自動車の内燃機関用潤滑油組成物であって、基油は、ポリ α オレフィン、エステル系基油及び部分水素化された鉱物油の少なくとも1種を含み、複合ポリエステル混合物は、多価アルコールと、多価カルボン酸と、オキシアルキレン基を有する1価アルコールとを縮合させることにより得られるポリエステルを含み、複合ポリエステル混合物の含有率は、前記内燃機関用潤滑油組成物中の全質量に対して0.01質量%以上であり、内燃機関用潤滑油組成物の150°Cの高温せん断粘度(HTHS粘度)が1.0~2.6 mPa·sであり、NOACK蒸発量が40%以下である乗用及び商用の四輪自動車の内燃機関用潤滑油組成物に関する。

WO 2015/093410 A1

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, 添付公開書類:
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, — 國際調查報告 (條約第 21 條(3))
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：

乗用および商用の四輪自動車の内燃機関用潤滑油組成物

技術分野

[0001] 本発明は、内燃機関用潤滑油組成物に関する。具体的には、本発明は、乗用および商用の四輪自動車の内燃機関用潤滑油組成物であって、低粘度の基油と特定の複合ポリエステル混合物とを含む内燃機関用潤滑油組成物に関する。

背景技術

[0002] 内燃機関用潤滑油組成物は、一般に基油と種々の添加剤を含む。基油としては、一般的に、原油から得られる鉱物油、化学合成されるエステル系油、フッ素油、ポリ α オレフィン系油などが用いられている。

[0003] 四輪自動車等の車両の内燃機関に用いられる潤滑油組成物には、耐久性や環境保全の観点から多くの品質規格が存在する。中でも、国際潤滑油標準化委員会によって制定された自動車用ガソリンエンジン油の品質規格（ILSAC）では、エンジン部品への影響を考え、各種のオイル規格が制定されている。中でも、耐摩耗信頼性については、エンジン部品を設計する上での制約となる項目であり、耐摩耗信頼性に関する規格を満たしていない基油については、自動車等の内燃機関用の潤滑油組成物の基油として利用することができない。

[0004] 近年は、環境保全の観点から、自動車の燃費を向上させることが課題となっている。自動車の燃費を向上させるには、エンジン油の燃費性能を向上させる方法がある。エンジン油の燃費性能を向上させるためには、基油を低粘度化させることが重要であるが、基油を低粘度化した場合、境界潤滑に悪影響を与え、摩耗を促進させる場合がある。このため、摩耗防止のために、油性剤、摩耗防止剤、極圧添加剤等の各種の耐荷重添加剤を添加することが検討されている。例えば、特許文献1及び2では、基油に有機金属化合物等の

添加剤を添加することにより、高い耐摩耗性を発揮させることが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開2011/007643号パンフレット

特許文献2：特開2013-060533号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上述したように、基油に特定の添加剤を添加することにより、潤滑油組成物の耐摩耗信頼性をある程度高めることはできる。しかしながら、これらの潤滑油組成物においてもその耐摩耗信頼性は十分ではなく、より燃費性能と耐摩耗信頼性が高められた潤滑油組成物が求められていた。

[0007] そこで本発明者らは、このような従来技術の課題を解決するために、乗用及び商用の四輪自動車の内燃機関用に用いられる潤滑油組成物であって、優れた燃費性能と耐摩耗信頼性を発揮し得る潤滑油組成物を提供することを目的として検討を進めた。

課題を解決するための手段

[0008] 上記の課題を解決するために鋭意検討を行った結果、本発明者らは、基油に特定の複合ポリエステル混合物を添加した乗用および商用の四輪自動車の内燃機関用潤滑油組成物において、潤滑油組成物の150℃の高温せん断粘度（HTHS粘度）を1.0～2.6 mPa・sとし、NOACK蒸発量を40%以下とすることにより、燃費性能と耐摩耗信頼性を高め得ることを見出した。なお、特定の複合ポリエステル混合物は、少なくとも2つの水酸基を有する多価アルコールと、少なくとも2つのカルボキシル基を含む多価カルボン酸と、少なくとも1つのオキシアルキレン基を有する1価アルコールとを縮合させることにより得られるポリエステルを含むものである。

具体的に、本発明は、以下の構成を有する。

[0009] [1] 基油と複合ポリエステル混合物を含む乗用及び商用の四輪自動車の内燃機関用潤滑油組成物であって、基油は、ポリ α オレフィン、エステル系基油及び部分水素化された鉱物油の少なくとも1種を含み、複合ポリエステル混合物は、少なくとも2つの水酸基を有する多価アルコールと、少なくとも2つのカルボキシル基を含む多価カルボン酸と、少なくとも1つのオキシアルキレン基を有する1価アルコールとを縮合させることにより得られるポリエステルを含み、複合ポリエステル混合物の含有率は、内燃機関用潤滑油組成物中の全質量に対して0.01質量%以上であり、内燃機関用潤滑油組成物の150℃の高温せん断粘度であるHTHS粘度が1.0~2.6 mPa \cdot sであり、NOACK蒸発量が40%以下である乗用及び商用の四輪自動車の内燃機関用潤滑油組成物。

[2] 複合ポリエステル混合物の含有率は、内燃機関用潤滑油組成物中の全質量に対して0.1~20質量%である[1]に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

[3] 多価カルボン酸の炭素数は7以上であり、1価アルコールの炭素数は3以上である[1]又は[2]に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

[4] 多価アルコールは、3つ以上の水酸基を含む[1]~[3]のいずれか1つに記載の内燃機関用潤滑油組成物。

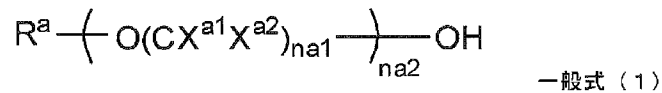
[5] 多価アルコールは、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、グリセリン又はジペンタエリスリトールから選ばれる[1]~[4]のいずれか1つに記載の内燃機関用潤滑油組成物。

[6] 多価カルボン酸の炭素数は24~54である[1]~[5]のいずれか1つに記載の内燃機関用潤滑油組成物。

[7] 1価アルコールの炭素数は6以上である[1]~[6]のいずれか1つに記載の内燃機関用潤滑油組成物。

[8] 1価アルコールは、下記一般式(1)で表される[1]~[7]のいずれか1つに記載の内燃機関用潤滑油組成物；

[化1]



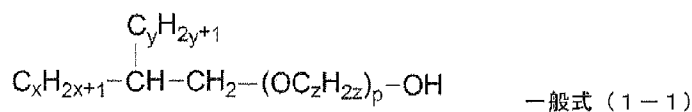
一般式(1)中、 R^a は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアリール基又は置換基を有してもよいヘテロアリール基であり、 X^{a1} 及び X^{a2} はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。また、 $na1$ は1~4の整数を表し、 $na2$ は1~12の整数を表す。 $na1$ が2以上の場合、 $na1$ 個の X^{a1} は同じであっても異なってもよく、 $na1$ 個の X^{a2} は同じであっても異なってもよい。また、 $na2$ が2以上の場合、 $na2$ 個の $-O(CX^{a1}X^{a2})_{na1}-$ は同じであっても異なってもよい。

[9] ポリエステルは、多価アルコールに対して、多価カルボン酸のモル比が1~5となり、1価アルコールのモル比が0.5~5となるように混合され、縮合されることにより得られる[1]~[8]のいずれか1つに記載の内燃機関用潤滑油組成物。

[10] ポリエステルは、多価アルコールに対して、多価カルボン酸のモル比が2.2~5となり、1価アルコールのモル比が2.5~5となるように混合され、縮合されることにより得られる[1]~[9]のいずれか1つに記載の内燃機関用潤滑油組成物。

[11] 1価アルコールは、下記一般式(1-1)で表される[1]~[10]のいずれか1つに記載の内燃機関用潤滑油組成物；

[化2]



一般式(1-1)中、 x は4~9の整数を表し、 y は2~9の整数を表し、 z は2又は3であり、 p は1又は2を表す。 p が2以上の場合、 p 個の-

$\text{O C}_z\text{H}_{2z}$) は同じであっても異なってもよい。

[12] さらに有機金属化合物を含み、有機金属化合物の含有率は内燃機関用潤滑油組成物に対して、0.001～0.4質量%である[1]～[11]のいずれか1つに記載の内燃機関用潤滑油組成物。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、優れた燃費性能と耐摩耗信頼性を発揮し得る乗用及び商用の四輪自動車の内燃機関用潤滑油組成物を得ることができる。また、本発明の内燃機関用潤滑油組成物は、高い耐摩耗信頼性を有するため、エンジン設計の自由度を大幅に向上させることも可能とする。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、ASTM D 2670 で定められるファレックス摩耗試験評価装置図を示す図である。

[図2]図2は、実施例で得られた内燃機関用潤滑油組成物の燃費低減効果（フリクション低減効果）を測定した結果を表すグラフである。

[図3]図3は、実施例及び比較例で得られた内燃機関用潤滑油組成物を用いた際のエンジン部品摩耗量を測定した結果を表すグラフである。

[図4]図4は、実施例及び比較例で得られた内燃機関用潤滑油組成物であって、様々なHTHS粘度を有する内燃機関用潤滑油組成物を用いた際のエンジン部品摩耗量を測定した結果を表すグラフである。

発明を実施するための形態

[0012] 以下において、本発明について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、代表的な実施形態や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施形態に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は「～」前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

[0013] (内燃機関用潤滑油組成物)

本発明の内燃機関用潤滑油組成物は、乗用及び商用の四輪自動車に搭載される内燃機関に用いられる潤滑油組成物であって、基油と複合ポリエステル

混合物を含む。基油は、ポリ α オレフィン、エステル系基油及び部分水素化された鉱物油の少なくとも1種を含み、複合ポリエステル混合物は、少なくとも2つの水酸基を有する多価アルコールと、少なくとも2つのカルボキシル基を含む多価カルボン酸と、少なくとも1つのオキシアルキレン基を有する1価アルコールとを縮合させることにより得られるポリエステルを含む。複合ポリエステル混合物の含有率は、内燃機関用潤滑油組成物中の全質量に対して0.01質量%以上であり、潤滑油組成物の150℃の高温せん断粘度（HTHS粘度）は1.0～2.6 mPa・sであり、NOACK蒸発量は40%以下である。

[0014] このように、本発明の内燃機関用潤滑油組成物は、低粘度基油に特定のポリエステルを含む複合ポリエステル混合物を添加することにより、高い燃費性能と耐摩耗性能を発揮することができる。なお、複合ポリエステル混合物は潤滑剤であり、内燃機関用潤滑油組成物の潤滑性能を高める働きをするものである。

本発明では、低粘度基油や超低粘度基油においても耐摩耗信頼性を確保することを可能としたため、高い燃費性能と耐摩耗性能を両立させることができる。このように、本発明の内燃機関用潤滑油組成物は、潤滑油組成物の150℃の高温せん断粘度（HTHS粘度）が非常に低い領域で耐摩耗性能を発揮し得る全く新規の潤滑油組成物である。

また、本発明の内燃機関用潤滑油組成物は、基油の蒸発性も抑えられており、内燃機関用の潤滑油組成物として好ましく用いることができる。

[0015] 乗用及び商用の四輪自動車の代表的な例としては、好ましくは排気量が500cc～1000ccである乗用及び商用の小型乗用自動車、および排気量が1000cc～7000ccである乗用及び商用の自動車がある。

[0016] 複合ポリエステル混合物の含有率は、内燃機関用潤滑油組成物中の全質量に対して、0.01質量%以上であればよく、0.1～20質量%であることが好ましく、0.1～2.5質量%であることがより好ましい。また、摩耗低減量の観点からは0.25～2.5質量%であることが好ましく、0.

5～2.5質量%であることがより好ましく、摩耗低減と燃費効果の両立化による観点からは、0.25～1.0質量%であることがさらに好ましく、0.5～1.0質量%が特に好ましい。複合ポリエステル混合物の含有率を上記範囲内とすることにより、より効果的に耐摩耗性能を高めることができる。

[0017] 潤滑油組成物の150℃の高温せん断粘度（HTHS粘度）は1.0～2.6 mPa・sであればよく、1.2～2.3 mPa・sであることが好ましく、1.5～2.3 mPa・sであることがより好ましい。ここで、HTHS粘度とは、高温せん断状況下において低下した状態での粘度であり、高温高速な摺動面における実効粘度を意味する。

従来、HTHS粘度が高いほど摺動面の摩耗量は少ないが、粘性抵抗が増え燃費が悪化することが問題となっていた。HTHS粘度は下げれば下げるほど省燃費に寄与するが2.6 mPa・sを下回ると摩耗量が飛躍的に増加することが知られており、2.6 mPa・sよりも低粘度の基油は乗用及び商用の四輪自動車の内燃機関用潤滑油組成物としては、実用化することができなかった。しかし、本発明では、上述した通り、特定の複合ポリエステル混合物を添加することにより、HTHS粘度を下げ、燃費を向上させつつも、耐摩耗性を高めることに成功した。

[0018] 潤滑油組成物のNOACK蒸発量は40%以下であればよく、30%以下であることが好ましく、15%以下であることがより好ましい。ここで、NOACK蒸発量とは、ASTM D 5800-95に準拠して測定された蒸発損失量を意味する。NOACK蒸発量を上記範囲内とすることにより、基油の蒸発損失量を低減することができ、耐久性や安全性を高めることが可能となる。

このNOACK蒸発量の値については内燃機関運転中のエンジン潤滑油減少量を見積もる為の指標となっている。基油の低粘度化の際には炭素数の低い各種基油を混合して潤滑油構成を行う為、NOACK蒸発量の値が上昇する背反を持つ。その為、低せん断粘度2.6 mPa・sを満たす潤滑油組成

物については蒸発損失量を下げ、内燃機関の信頼性を向上させることが重要となる。今回は、NOACK蒸発量の値を40%までの値の試料に関して用いているが、好ましくは15%以下にとどめることで現在のオイルドレインインターバルを確保することが可能となる。

[0019] 潤滑油組成物には、各種添加剤についてもGF-5規格の中で一般的となっている添加剤を混合し、構成しても良い。具体的には、主とする添加剤組成物としてはCaスルホネートなどの清浄分散剤を挙げることができ、清浄分散剤の添加率は4000ppm以下であることが好ましく、3000ppm以下であることがより好ましく、2000ppm以下であることがさらに好ましい。

添加剤として、有機モリブデン化合物類(MoDTC、Moアミン等)を添加する場合は、添加率は、2000ppm以下であることが好ましく、1500ppm以下であることがより好ましく、900ppm以下であることがさらに好ましい。有機亜鉛化合物類(ZnDTP等)については、2000ppm以下であることが好ましく、1500ppm以下であることがより好ましく、900ppm以下であることがさらに好ましい。

極圧防止剤にはリン及び硫黄を含有するアルキル及びフェニル化合物が存在しており、添加されている状態が好ましい。更に、各種ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系及びホスファイト系酸化防止剤が添加されている状態が好ましい。

[0020] (基油)

本発明の内燃機関用潤滑油組成物に用いる基油は、ポリ α オレフィン、エステル系基油及び部分水素化された鉱物油の少なくとも1種を含む。また、基油には、イソパラフィン系、グリコール系の化学合成基油及び部分水素化された鉱物油のパラフィン系、ナフテン系の鉱物油の少なくとも1種を含むこととしてもよい。具体的には、本発明に用いる基油は、パラフィン系基油に対し、ポリ α オレフィン系基油を混合したものや、部分水素化されたパラフィン系の鉱物油を用いることが好ましい。なお、パラフィン系基油とポリ

α オレフィン系基油の混合割合は、所望のHTHS粘度及びNOACK蒸発量が得られるように適宜調節されることが好ましい。

ポリ α オレフィン系基油の代表的なものとしては新日鉄金属化学社製のシンフルード201、401、601、801、2cst、2.5cst、4cst、5cst、6cst、7cst、8cst、エステル系基油としてはハトコール社製のDIESTER、DOS、TRIESTER、POE、TMP、MPEE、DPE、部分水素化された鉱物油としてはエクソンモービル社製のトヨタキャスルオイルなどが挙げられる。

[0021] また、基油には、上記基油の他に、鉱物油、油脂化合物、シリコーン油、パーフルオロポリエーテル油、フェニルエーテル油、グリコール油等から選択される1種以上を添加してもよい。

本発明において、「基油」とは、一般的に「流動性液体」とよばれる基油を意味するものである。但し、室温又は使用される温度において、液状であることは必要とせず、液体以外にも固体及びゲル等のいずれの形態の材料も利用することができる。

[0022] NOACK蒸発量を低減させた鉱物油の作成には以下の手法を一例として提示する。

基油として代表的な鉱物油としては、原油を常圧蒸留および／または減圧蒸留して得られた潤滑油留分を、(1) 溶剤脱れき、(2) 溶剤抽出、(3) 水素化分解、(4) 溶剤脱ロウ、接触脱ロウの脱ロウ処理、(5) 水素化精製、(6) 硫酸洗浄、白土処理等の精製処理のうちの1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて精製した炭化水素系基油を用いることも好ましい。炭化水素系基油としては、ガスクロマトグラフ蒸留により得られる炭素数分布の炭素数24以下の成分の割合($C_{24\text{under}}$)と炭素数25以上の成分の割合($C_{25\text{over}}$)の比($C_{24\text{under}}/C_{25\text{over}}$)が1.8以上の基油が用いられることが好ましい。 $C_{24\text{under}}/C_{25\text{over}}$ は2.0以上であることが好ましく、より好ましくは2.5以上である。 $C_{24\text{under}}/C_{25\text{over}}$ 上記範囲内とすることにより、高温せん断粘度(HTHS粘度)を低粘度化することができる。

[0023] また、ガスクロマトグラフにより得られる炭素数分布の炭素数18以下の成分の割合 ($C_{18 \text{ under}}$) と炭素数19以上の成分の割合 ($C_{19 \text{ over}}$) の比 $C_{18 \text{ under}} / C_{19 \text{ over}}$ が10以下の炭化水素系基油であることが好ましい。好ましくは $C_{18 \text{ under}} / C_{19 \text{ over}}$ が5以下、更に好ましくは2以下、最も好ましくは1以下である。 $C_{18 \text{ under}} / C_{19 \text{ over}}$ を上記範囲内とすることにより、潤滑油消費量を抑制することができる。

[0024] (複合ポリエステル混合物 (潤滑剤))

本発明の内燃機関用潤滑油組成物に用いる複合ポリエステル混合物は、少なくとも2つの水酸基を有する多価アルコールと、少なくとも2つのカルボキシル基を含む多価カルボン酸と、少なくとも1つのオキシアルキレン基を有する1価アルコールとを縮合させることにより得られるポリエステルを含む。なお、複合ポリエステル混合物は内燃機関用潤滑油組成物に用いる潤滑剤である。

[0025] <多価アルコール>

ポリエステルの縮合に用いる多価アルコールは、少なくとも2つの水酸基を含む化合物である。多価アルコールは、 $R(OH)_n$ で表される。Rはn価の脂肪族、脂環式又は芳香環基であり、R中の炭素原子の互いに隣接しない1以上の炭素原子が酸素原子に置換されていてもよい。多価アルコール1分子中に、水酸基は、2~4個含まれていることが好ましく、3または4個含まれていることがより好ましい。すなわち、多価アルコールは、トリオール又はテトラオールであることが好ましい。

[0026] 本発明で用いる多価アルコールは、2~4価の多価アルコールのいずれか1種を用いることとしてもよく、複数種を用いることとしてもよい。例えば、2価の多価アルコールと3価の多価アルコールを混合したものを用いてもよく、2価の多価アルコールと3価の多価アルコールと4価の多価アルコールを混合したものを用いてもよく、3価の多価アルコールと4価の多価アルコールを混合したものを用いてもよい。なお、2価の多価アルコールを含む場合、多価アルコールの全質量に対して、2価の多価アルコールの含有率は

、40質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることがより好ましく、20質量%以下であることがさらに好ましい。

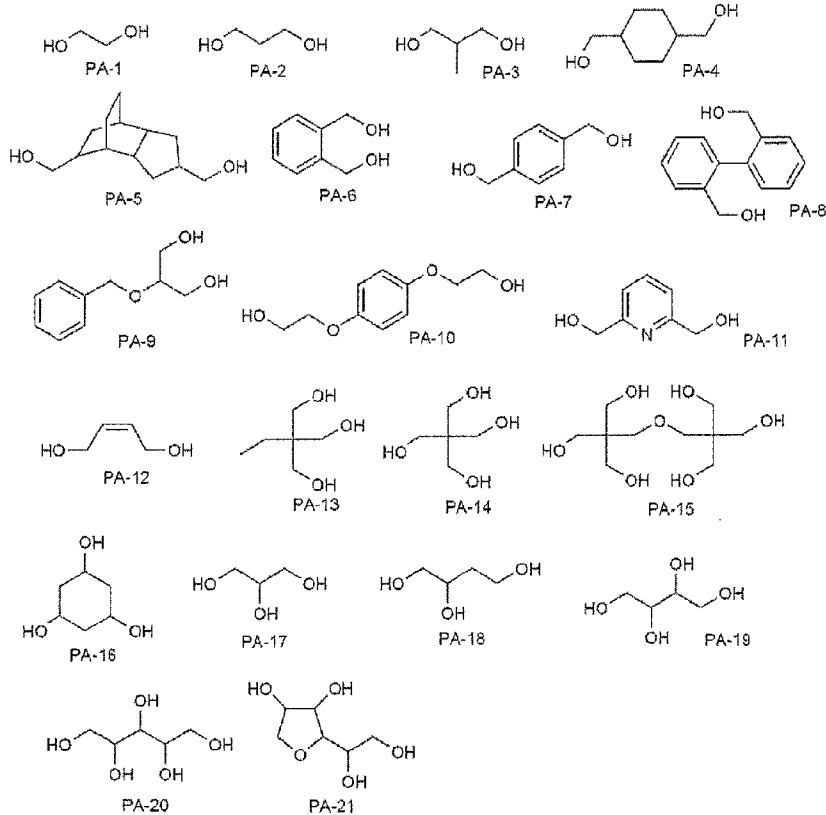
[0027] Rは、好ましくは2~20、より好ましくは2~15、さらに好ましくは2~10、さらにより好ましくは2~7、特に好ましくは3~6の炭素原子を含むn個の脂肪族基である。但し、この範囲に限定されず、用途によっては、炭素原子数はむしろ大きいほうが好ましい場合もある。

[0028] 本発明で用いることができる多価アルコールとして、例えば、以下の化合物を挙げることができる。エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-ジメチロールシクロヘキサン、ネオペンチルグリコールのようなジオール；トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、グリセリンのようなトリオール；トリメチロールプロパンのようなテトラオール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトールのようなマルチオール；キシリトール、ソルビトール、マンニトール、エリスリトール、マルチトール、イソマルト、アルビニトール、リビトール、イジトール、ボレミトール、ペリセイトールのような糖アルコール；及びグルコースなどの糖；等が挙げられる。これらの中でも、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、及びキシリトールが好ましく；トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、グリセリン、ペンタエリスリトール、及びジペンタエリスリトール等がさらに好ましく；トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、及びジペンタエリスリトール等がよりさらに好ましく；ペンタエリスリトール及びトリメチロールプロパンが特に好ましい。これらは、高純度品である必要はなく、いわゆる工業銘柄でも好適に用いられる。例えば、ペンタエリスリトールの工業銘柄は、約88%のモノー、10%のジマー及び1~2%のトリマーペンタエリスリトールからなるとされるが、当該ペンタエリスリトール等の工業銘柄を、本発明において、多価アルコー

ルとして用いることができる。

[0029] 下記に本発明で用いることができる多価アルコールの具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0030] [化3]



[0031] <多価カルボン酸>

ポリエステル縮合に用いる多価カルボン酸は、少なくとも2つのカルボキシル基を含む化合物である。カルボキシル基は一分子中に2～4個含まれていることが好ましく、2または3個含まれていることがより好ましい。また、多価カルボン酸はダイマー酸又はトリマー酸であることが好ましい。

本発明で用いる多価カルボン酸は、2～4価の多価カルボン酸のいずれか1種を用いることとしてもよく、複数種を用いることとしてもよい。例えば、2価のカルボン酸と3価のカルボン酸を混合したものを用いてもよく、2価のカルボン酸と3価のカルボン酸と4価のカルボン酸を混合したものを用いてもよく、3価のカルボン酸と4価のカルボン酸を混合したものを用いて

もよい。

[0032] 多価カルボン酸の炭素数は、7以上であることが好ましく、12以上であることがより好ましく、18以上であることがさらに好ましく、24以上であることが特に好ましい。また、多価カルボン酸の炭素数は、66以下であることが好ましく、60以下であることがより好ましく、54以下であることがさらに好ましい。中でも、多価カルボン酸の炭素数は、24～54であることが特に好ましい。なお、本発明において、多価カルボン酸の炭素数とは、カルボキシル基を構成する炭素原子も含めた炭素数を表すものとする。このように多価カルボン酸の炭素数を上記範囲内とすることにより、内燃機関用潤滑油組成物の潤滑性能をより高めることができる。

[0033] 分子中のカルボキシル基は、鎖状もしくは環状の2価以上の脂肪族炭化水素又は芳香族炭化水素で連結されている。脂肪族炭化水素又は芳香族炭化水素連結基の炭素原子の互いに隣接しない1以上の炭素原子は酸素原子に置換されていてもよい。中でも、分子中のカルボキシル基を連結する基は、炭素数は20～51の脂肪族炭化水素であることが好ましい。

[0034] 本発明で用いることができる多価カルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、フタル酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、トリメリット酸、ダイマー酸、及びダイマー酸の水添体、トリマー酸等を挙げることができる。中でも、ダイマー酸、及びダイマー酸の水添体、トリマー酸を用いることが好ましい。

[0035] ここでダイマー酸とは、不飽和脂肪酸（通常は、炭素数18）が重合またはDiels-Alder反応等によって二量化して生じる脂肪族または脂環族ジカルボン酸（大部分の2量体の他、3量体、モノマー等を数モル%含有するものが多い）をいい、そのうち、主成分が3量体のものをトリマー酸と定義する。

ダイマー酸またはトリマー酸の具体例としては、築野食品工業株式会社製ツノダイム（登録商標）205、216、228、395がダイマー酸と

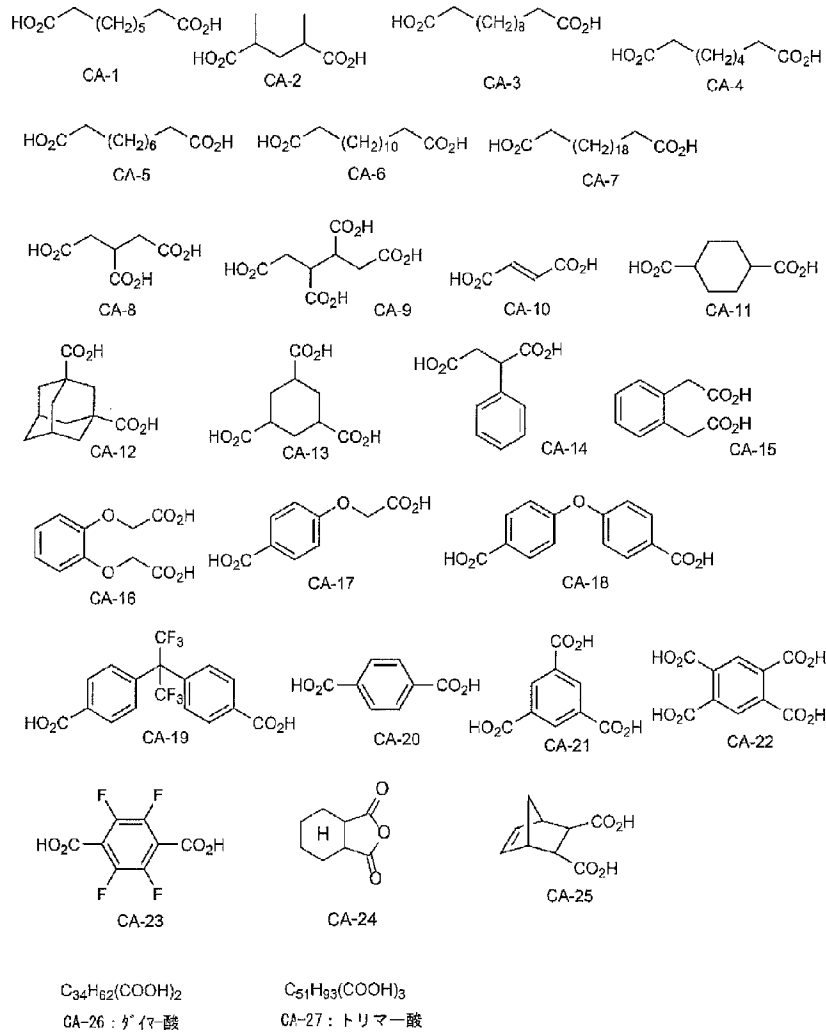
して挙げられ、ツノダイム345などはトリマー酸の例として挙げられる。
他にコグニス社、ユニケマ社製の製品も挙げられる。

[0036] 本発明では、多価カルボン酸の代わりとして、多価カルボン酸の無水物を用いることもできる。多価カルボン酸の無水物は、上記の多価カルボン酸の二つのCOOHが分子内あるいは分子間脱水縮合したものである。その好ましい形態は上記と同様である。その無水物の例には、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水アジピン酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水ナド酸、無水メチルナド酸、無水ヘキサヒドロフタル酸及び混合された多塩基酸の無水物が含まれる。

[0037] 下記に本発明で用いることができる多価カルボン酸の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0038]

[化4]



[0039] < 1価アルコール >

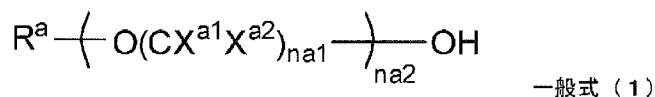
ポリエステルの縮合に用いる1価アルコールは、一分子内に水酸基を1つ含む化合物であって、1つのオキシアルキレン基を有する1価アルコールである。1価アルコールは、R(OH)で表される。Rは、オキシアルキレン構造を有する1価の脂肪族、脂環式又は芳香環基である。Rの炭素数は3以上であることが好ましく、6以上であることがより好ましく、8以上であることがさらに好ましい。1価アルコールの炭素数を上記範囲内とすることにより、縮合反応時に1価アルコールが揮散することを抑制することができ、効率よくポリエステルの縮合反応を進めることが可能となる。

[0040] 本発明で用いる1価アルコールは、少なくとも1つのオキシアルキレン基

を有する。オキシアルキレン基は、アルキレン鎖中に酸素原子が導入された構造を言う。アルキレン鎖は直鎖でも、分岐でも、環状でもよい。またアルキレン鎖の炭素数は1～10が好ましく、2～8がより好ましく、2～4がさらに好ましい。また、導入される酸素数は1～10が好ましく、1～6が好ましく、1～4がさらに好ましい。

[0041] 本発明で用いる1価アルコールは、下記一般式(1)で表されるものであることが好ましい。

[0042] [化5]



[0043] ここで、一般式(1)中、 R^a は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアリール基又は置換基を有してもよいヘテロアリール基であり、 X^{a1} 及び X^{a2} はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。また、 $na1$ は1～4の整数を表し、 $na2$ は1～12の整数を表す。 $na1$ が2以上の場合、 $na1$ 個の X^{a1} は同じであっても異なってもよく、 $na1$ 個の X^{a2} は同じであっても異なってもよい。また、 $na2$ が2以上の場合、 $na2$ 個の $-O(CX^{a1}X^{a2})_{na1}-$ は同じであっても異なってもよい。

[0044] R^a で表される置換基を有してもよいアルキル基のアルキル基部分の炭素数は、3～17であることが好ましく、4～13であることがより好ましく、5～9であることがさらに好ましい。 R^a が表すアルキル基は直鎖であっても分岐であってもよい。また、 R^a はシクロアルキル基であってもよい。

[0045] R^a で表される置換基を有してもよいアルケニル基のアルケニル基部分の炭素数は、3～17であることが好ましく、4～13であることがより好ましく、5～9であることがさらに好ましい。 R^a が表すアルケニル基は直鎖であっても分岐であっても環状であってもよい。

[0046] R^a で表される置換基を有してもよいアリール基またはヘテロアリール基の

アリール基部分の炭素数は、6～17であることが好ましく、6～12であることがより好ましい。R^aが表すアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などを挙げることができ、その中でもフェニル基が特に好ましい。また、R^aが表すヘテロアリール基としては、例えば、イミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、フリル基、チエニル基、ベンズオキサゾリル基、インドリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基、カルバゾリル基、アゼピニル基を例示することができる。ヘテロアリール基に含まれるヘテロ原子は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子であることが好ましく、中でも、酸素原子であることが好ましい。

[0047] 中でも、一般式(1)において、R^aは置換基を有してもよいアルキル基であることがより好ましい。ここで、アルキル基は、分岐を有するアルキル基であってもよい。また、X^{a1}及びX^{a2}はそれぞれ独立に水素原子又はアルキル基であることがより好ましい。

[0048] 一般的(1)において、n_{a1}は1～3の整数であることがより好ましく、1又は2であることがさらに好ましい。また、n_{a2}は、1～8の整数であることがより好ましく、1～6の整数であることがさらに好ましく、1～3の整数であることが特に好ましい。

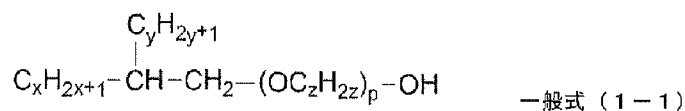
[0049] 一般的(1)で表される1価アルコールの炭素数は、3以上であることが好ましく、6以上であることがより好ましく、8以上であることがさらに好ましい。このような1価アルコールを用いることにより、縮合反応時に1価アルコールが揮散することを抑制することができ、効率よくポリエステル縮合反応を進めることが可能となる。

[0050] R^aを有し得る置換基の例には、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基(例えば、メチル、エチル、以後いずれも直鎖状もしくは分枝鎖状の、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、エイコシル、ヘンエイコシル、ドコシル、トリコシル、又はテトラコシル)；炭素原子

数2～35のアルケニル基（例えば、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、ノネニル、デセニル、ウンデセニル、ドデセニル）；炭素原子数3～10のシクロアルキル基（例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル）；炭素原子数6～30の芳香族環基（例えば、フェニル、ナフチル、ビフェニル、フェナントリル、アントラセニル）、複素環基（窒素原子、酸素原子、及び硫黄原子から選ばれる少なくとも1個のヘテロ原子を含む複素環の残基であるのが好ましく、例えば、ピリジル、ピリミジル、トリアジニル、チエニル、フリル、ピロリル、ピラゾリル、イミダゾリル、トリアゾリル、チアゾリル、イミダゾリル、オキサゾリル、チアジアルル、オキサジアゾリル、キノリル、イソキノリル）；又はそれらの組み合わせからなる基を表す。これらの置換基は、可能な場合はさらに1以上の置換基を有してもよく、置換基の例には、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、エーテル基、アルキルカルボニル基、シアノ基、チオエーテル基、スルホキシド基、スルホニル基、アミド基などが挙げられる。

[0051] さらに、本発明で用いる1価アルコールは、下記一般式（1-1）で表されるものであることがより好ましい。

[0052] [化6]

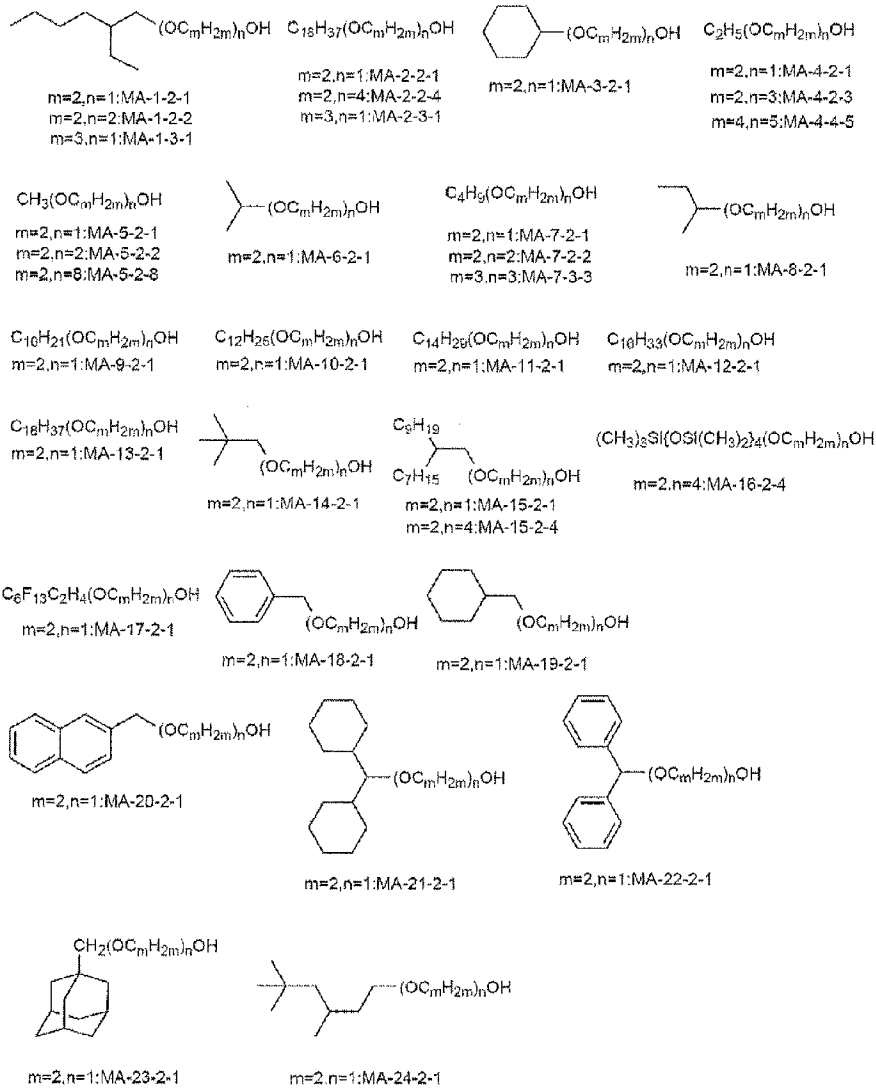


[0053] 一般式（1-1）中、xは4～9の整数を表し、yは2～9の整数を表し、zは2又は3であり、pは1又は2を表す。pが2以上の場合、p個の $(\text{OC}_z\text{H}_{2z})-$ は同じであっても異なってもよい。

本発明では、上記一般式（1-1）に示すような1価アルコールを用いることにより、複合ポリエステル混合物の油溶解性をより効果的に高めることができる。

[0054] 下記に本発明で用いることができる1価アルコールの具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0055] [化7]

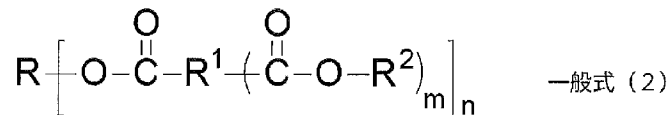


[0056] (ポリエステル)

本発明における複合ポリエステル混合物は、上述したような多価アルコールと、多価カルボン酸と、1価アルコールを混合し、この混合物を縮合させることで得られるポリエステルを含む。混合物を縮合させることに得られるポリエステルの少なくとも1種は、下記一般式(2)で表されることが好ましい。なお、複合ポリエステル混合物は、混合物ゆえ、この構造に限定されるものではない。

[0057]

[化8]



- [0058] ここで、一般式(2)中、Rはn個の原子団を表し、R¹は(m+1)個以上の鎖状もしくは環状の脂肪族連結基又は芳香族連結基を表し、R²はオキシアルキレン構造を有する基を表す。mは1~3の整数を表し、mが2以上の場合、m個のR²は同じであっても異なってもよい。また、nは3~6の整数を表し、n個の-O-C-O-R¹-(C-O-R²)_mは同じであっても異なってもよい。
- [0059] 上記一般式(2)において、Rは3~6個の原子であることがより好ましく、3又は4の整数であることがさらに好ましい。
- [0060] 一般式(2)において、mは1~3の整数を表し、1又は2の整数を表すことが好ましい。すなわち、多価カルボン酸は、2又は3個の多価カルボン酸であることが好ましい。
- [0061] 一般式(2)において、Rの炭素数は、2~20であることが好ましく、2~15であることがより好ましく、2~10であることがさらに好ましく、2~7であることがよりさらに好ましく、3~6であることが特に好ましい。
- [0062] 原子団Rを構成する原子は、炭素、水素、酸素原子であることが好ましい。Rは、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素原子団であるか、置換基を有してもよい芳香族炭化水素原子団であることが好ましい。中でも、Rは、置換基を有してもよい飽和脂肪族炭化水素からなる原子団であることが特に好ましい。
- [0063] R¹は、多価カルボン酸の残基を表す。ここで、多価カルボン酸の残基とは、多価カルボン酸からカルボキシル基を除いた部分を構成する基のことをいう。特に、R¹はダイマー酸残基又はトリマー酸残基であることが好ましい。
- [0064] R¹の炭素数は、5以上であることが好ましく、10以上であることがより

好ましく、

16以上であることがさらに好ましく、20以上であることが特に好ましい。また、R¹の炭素数は、64以下であることが好ましく、58以下であることがより好ましく、51以下であることがさらに好ましい。中でも、R¹の炭素数の炭素数は、20～51であることが好ましい。

[0065] R²は、オキシアルキレン構造を有する基を表す。すなわち、R²は、分岐アルキル基、又は鎖中にエーテル結合を含むアルキル基であることが好ましい。また、R²の炭素数は

3以上であることが好ましく、6以上であることがより好ましく、8以上であることがさらに好ましい。

[0066] 多価アルコール、多価カルボン酸及び1価アルコールの化合物を混合する際には、多価アルコールに対して、多価カルボン酸を混合するモル比が1～5であり、多価アルコールに対して、1価アルコールを混合するモル比が0.5～5であることが好ましい。すなわち、混合比率は、多価アルコール：多価カルボン酸：1価アルコール＝1：1～5：0.5～5となることが好ましい。これらの混合比率は、1：2.0～5：1.5～5であることがより好ましく、1：2.2～5：2.5～5であることがより好ましい。特に、ポリエステルの側鎖は、エンドキャップされることが好ましいことから、多価カルボン酸のモル数より、多価アルコールと1価アルコールの合計のモル数が、同じか大きいことが好ましい。

[0067] 本発明における複合ポリエステル混合物の40℃における粘度は、50～2000 mPa sであることが好ましい。複合ポリエステル混合物の40℃における粘度は、50 mPa s以上であることが好ましく、70 mPa s以上であることがより好ましく、100 mPa s以上であることがさらに好ましい。また、複合ポリエステル混合物の40℃における粘度は、2000 mPa s以下であることが好ましく、1700 mPa s以下であることがより好ましく、1400 mPa s以下であることがさらに好ましい。複合ポリエステル混合物の粘度を上記範囲内とすることにより、内燃機関用潤滑油組成

物の動粘度を低く抑えることができ、これにより潤滑性能を高めることができる。

[0068] 本発明における複合ポリエステル混合物は、上記のような構成を有するため、内燃機関用潤滑油組成物の耐摩耗性を高めることができるという優れた特徴を有する。このような優れた効果は、得られるポリエステルが放射状に側鎖を配する立体構造を有することにより得られるものと考えられる。得られるポリエステルは、放射状に側鎖を配することが可能な多価アルコールと、それに接続し放射状に伸びる多価カルボン酸と、多価カルボン酸の末端連結基となる1価アルコールから構成される化合物である。本発明における複合ポリエステル混合物では、多価アルコールを中心原子団とし側鎖を有することで、その立体構造により大きな自由体積を確保することができる。これにより、内燃機関用潤滑油組成物の耐摩耗性を高めることができる。

[0069] 本発明では、所定のポリエステルに加えて、軽質分をさらに含んでもよい。ここで、軽質分とは、低分子量の成分をいい、多価カルボン酸の全てのカルボキシル基が1価アルコールと反応したエステルと、これより分子量が小さいものをいう。軽質分のようにさらに粘性の低い液体を共存させることで複合ポリエステル混合物の粘性をさらに低くすることができる。これにより、高い潤滑性能を発揮することができる。

[0070] 本発明における複合ポリエステル混合物において、所定のポリエステルと、軽質分との比率については特に制限はない。潤滑剤の用途に利用する態様では、軽質分の含有率は、所定のポリエステルに対して50質量%以下であることが好ましく、45質量%以下であることがより好ましく、40質量%以下であることがさらに好ましい。なお、下限値については特に制限はないが、15質量%以上であることが好ましい。

所定のポリエステルと、軽質分との比率は、後述する製法において、3つの原料の仕込み比率でコントロールすることで達成することができる。また軽質分を蒸留等で分離し、残存したポリエステルと任意の比率で混合することで好ましい範囲に調整することもできる。

なお、所定のポリエステルと、ダイマージオールを含む軽質分との組成比率は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を測定することで算出することができる。軽質分は、GPC分析のピークがシャープに出現し、その強度が大きいことから、判別しやすい。

[0071] 複合ポリエステル混合物中に含まれるポリエステルの側鎖には、多価カルボン酸中の未反応のCOOHが残存していてもよく、また、多価アルコールや1価アルコール中の未反応OHが存在していてもよいが、OH及びCOOHが残存すると、水酸基価と酸価が上がり、用途によっては（例えば、潤滑剤の用途等）、好ましくない場合もある。このような場合、別途アシル化、及び／又はエステル化処理により、ポリエステル中のOH及びCOOHを消失させ、水酸基価と酸価を低減することもできる。

[0072] ポリエステル中のOHを消失させるためには、側鎖にOHが残存するポリエステルを一旦得た後、その少なくとも一部をアシル化する処理を行うことができる。アシル化処理は、一塩基酸（R¹COOH）又は一塩基酸無水物（（R¹CO）₂O）を、OHが残存するポリエステルに添加し、加熱することで、残存のOHをOCOR¹に変換させる処理である。アシル化処理により、水酸基価を低減すると、他の油性媒体と混合する場合、混合しやすくなるなどの点で好ましい。

また、ポリエステル中のCOOHを消失させる処理を行ってもよい。例えば、ジアゾメタンなどで処理してエステル化することができる。

[0073] ポリエステル中の未反応のOHの割合は、¹³C-NMRを測定することで判明する。潤滑剤の用途では、ポリエステルのOHの残存率は0～40%であることが好ましく、0～35%であることがより好ましく、0～30%であることがさらに好ましい。また、同用途では、ポリエステルの酸価（サンプル1gを中和するのに要するKOHのmg数）は、0～50であることが好ましく、0～40であることがより好ましく、0～30であることがさらに好ましい。但し、この範囲に制限されるものではない。

[0074] （有機金属化合物）

本発明の内燃機関用潤滑油組成物は、基油と複合ポリエステル混合物に加えて、有機モリブデン化合物及び有機亜鉛化合物の少なくとも1種の有機金属化合物を含んでいてもよい。有機金属化合物の含有率は内燃機関用潤滑油組成物に対して、0.001~0.4質量%であることが好ましく、0.001~0.3質量%であることがより好ましく、0.001~0.2質量%であることがさらに好ましい。

有機モリブデン化合物類（MoDTC等）の含有率は2000ppm以下であることが好ましく、1500ppm以下であることがより好ましく、900ppm以下であることがさらに好ましく、100ppm以下であることがよりさらに好ましく、0ppmであることが特に好ましい。また、有機亜鉛化合物類（ZnDTP等）の含有率は2000ppm以下であることが好ましく、1500ppm以下であることがより好ましく、900ppm以下であることがさらに好ましい。

[0075] 本発明で用いることができる有機モリブデン化合物としては、モリブデンジチオホスフェート（MoDTPと言われることもある）、モリブデンジチオカーバメート（MoDTCと言われることもある）等の硫黄を含有する有機モリブデン化合物；無機モリブデン化合物（例えば、二酸化モリブデン、三酸化モリブデン等の酸化モリブデン、オルトモリブデン酸、パラモリブデン酸、（ポリ）硫化モリブデン酸等のモリブデン酸、これらモリブデン酸の金属塩、アンモニウム塩等のモリブデン酸塩、二硫化モリブデン、三硫化モリブデン、五硫化モリブデン、ポリ硫化モリブデン等の硫化モリブデン、硫化モリブデン酸、硫化モリブデン酸の金属塩またはアミン塩、塩化モリブデン等のハロゲン化モリブデン等）と；硫黄含有有機化合物（例えば、アルキル（チオ）キサンテート、チアジアゾール、メルカプトチアジアゾール、チオカーボネート、テトラヒドロカルビルチウラムジスルフィド、ビス（ジ（チオ）ヒドロカルビルジチオホスホネート）ジスルフィド、有機（ポリ）サルファイド、硫化エステル等）あるいはその他の有機化合物とモリブデンとの錯体等、あるいは、上記硫化モリブデン、硫化モリブデン酸等の硫黄

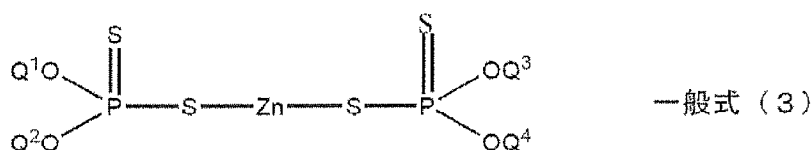
含有モリブデン化合物とアルケニルコハク酸イミドとの錯体等を挙げることができる。

[0076] また、有機モリブデン化合物としては、構成元素として硫黄を含まない有機モリブデン化合物を用いることもできる。構成元素として硫黄を含まない有機モリブデン化合物としては、具体的には、特開2003-252887号公報の一般式(1)で表されるモリブデン-アミン錯体であれば特に制限は無く、また、モリブデン-コハク酸イミド錯体、有機酸のモリブデン塩、アルコールのモリブデン塩なども挙げられ、中でも、モリブデン-アミン錯体、有機酸のモリブデン塩およびアルコールのモリブデン塩が好ましい。

[0077] 上記M○DTPの製造方法としては、例えば、特開昭61-87690号公報及び特開昭61-106587号公報に記載された方法を用いることが好ましい。すなわち、三酸化モリブデン若しくはモリブデン酸塩と、硫化アルカリ或いは水硫化アルカリとを反応させ、次いでP₂S₅と二級アルコールとを加えて適当な温度で反応させることにより得ることができる。M○DTCの製造方法としては、例えば、特公昭56-12638号公報に記載された方法を用いることが好ましい。すなわち、三酸化モリブデン若しくはモリブデン酸塩と、硫化アルカリ或いは水硫化アルカリとを反応させ、次いで二硫化炭素と二級アミンを加えて適当な温度で反応させることにより得ることができる。

[0078] 本発明に用いることのできる有機亜鉛化合物であるジルクジチオホスフェート(ZDTP)は、一般式(3)で表わされる。

[0079] [化9]



[0080] 一般式(3)中、Q¹、Q²、Q³、Q⁴は各々同じでも異なってもよく、それぞれ独立にイソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2

ーエチルヘキシル基、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、イソトリデシル基、ミスチル基、パルミチル基、ステアリル基等の炭素数4～20のアルキル基を表すことが好ましい。

[0081] 有機金属化合物は金属塩又は金属-配位子錯体を含んでもよい。ここで、金属はモリブデン又は亜鉛であることが好ましい。配位子には、アルコール、ポリオール、グリセロール、部分エステルグリセロール、チオール、カルボキシレート、カルバメート、チオカルバメート、ジチオカルバメート、ホスフェート、チオホスフェート、ジチオホスフェート、アミド、イミド、アミン、チアゾール、チアジアゾール、ジチアゾール、ジアゾール、トリアゾールのヒドロカルビル誘導体、及び有効量のO、N、S又はPを個々に又は組み合わせて含む他の極性分子官能基を挙げることができる。例えば、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 ($C_8-Mo(DTC)$)、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 ($C_{16}-Mo(DTC)$)、n-ブチル-n-ペンチルジチオリン酸亜鉛 ($C_4/C_5-ZnDTP$)、ジ-2-エチルヘキシルジチオリン酸亜鉛 ($C_8-ZnDTP$) 又はイソプロピル-1-エチルブチルジチオリン酸亜鉛 ($C_3/C_6-ZnDTP$) であることが好ましい。その他、Mo-ジチオホスフェート [$Mo(DTP)$]、Mo-アミン [$Mo(Am)$]、Mo-アルコレート、Mo-アルコール-アミドなどのMo含有化合物を例示することができる。

[0082] 本発明では、内燃機関用潤滑油組成物中に上述したような有機金属化合物が含まれていてもよいが、その添加率を低く抑えることも可能である。特に有機モリブデン化合物類 ($MoDTC$ 等) については100ppm以下、もしくは0ppmとすることも可能である。有機モリブデン化合物のように、金属元素及び硫黄元素を含有する添加剤や、さらにリンを含有する添加剤は、環境への排出を通じて人体及び生態系に悪影響を及ぼす可能性がある。近年、日本を含む経済協力開発機構(OECD)加盟国においては、環境リスクを有する化学物質に関して、排出量並びに排気量を管理するPRTTR(P

o l l u t a n t R e l e a s e T r a n s f e r R e g i s t e r) 制度が順次導入されるようになり、有機モリブデン化合物類 (M o D T C 等) についてはその使用は削減される方向にある。また、わが国では1999年から化学物質排出管理促進法 (化管法) によってP R T R 制度が義務付けられるようになり、有機モリブデン化合物類 (M o D T C 等) がその対象となっている。さらに、M o D T C のように金属元素及び硫黄元素を含有する添加剤や、さらにリンを含有する添加剤は、D P F (ディーゼルパーティキュレートフィルター) の目詰まりやエンジン廃棄触媒の被毒を生じさせることが知られており、このような背景からも有機モリブデン化合物類 (M o D T C 等) の使用を極力抑えることが切望されていた。本発明では、内燃機関用潤滑油組成物中に複合ポリエステル混合物を添加することにより、有機モリブデン化合物類 (M o D T C 等) の使用を抑えることができ、環境リスクを低減することができる。

[0083] (粘度指数向上剤)

本発明の内燃機関用潤滑油組成物には粘度指数向上剤を添加してもよい。添加可能な粘度指数向上剤として使用されるポリマーの数平均分子量は、約10,000~約1000,000であることが好ましい。粘度指数向上剤として使用されるオレフィンコポリマー (O C P) はエチレン、プロピレン及び必要によりジエンの直鎖型コポリマーであることが好ましく、さらに機能性の向上のために、シロキサンをビニル重合体として用いたオレフィンコポリマーを用いることが好ましい。また、オレフィンコポリマーは、分岐アルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキルを必須構成単量体としてなるオレフィンコポリマー、アクリル酸エステルを有するオレフィンコポリマー、ポリスチレンを有するコポリマーをブロックコポリマーとして添加されたオレフィンコポリマー、又はアニオン重合イソプレンの水素添加によって作られる星型ポリマーであることが好ましい。

[0084] (その他の添加剤)

本発明における複合ポリエステル混合物の縮合反応には、多価アルコール

、多価カルボン酸、1価アルコールに加えて他の成分を用いてもよく、得られるポリエステルを含む複合ポリエステル混合物も好ましく用いられる。また、上述した有機金属化合物に加えて他の化合物を混合することとしてもよい。

[0085] また、本発明の内燃機関用潤滑油組成物には、摩耗防止剤、酸化防止剤、清浄剤、分散剤、流動、硬化剤、腐食防止剤、シール適合剤、消泡剤、錆防止剤、腐食防止剤、摩擦調整剤、及び増ちょう剤から選択される1種又は2種以上の添加剤を添加してもよい。

[0086] (複合ポリエステル混合物の製造方法)

本発明における複合ポリエステル混合物は、上述した多価アルコール、多価カルボン酸及び1価アルコールの少なくとも3つの原料を仕込んで、脱水縮合させることにより得られる。すなわち、本発明における複合ポリエステル混合物の製造方法は、少なくとも2つの水酸基を有する多価アルコールと、多価カルボン酸と、1価アルコールとを混合し混合物を得る工程と、混合物を脱水縮合しポリエステルを得る工程を含む。なお、製造工程では、2つの原料(例えば、多価アルコールと多価カルボン酸、または多価カルボン酸と1価アルコール)を先に反応させた後に、残りの原料を反応させることとしてもよい。

[0087] 多価アルコール、多価カルボン酸及び1価アルコールの仕込み比率(混合比率)は、当量で決められる。ここでいう当量とは反応におけるCOOHもしくはOHの化学当量をいう。多価アルコール1分子中のOH数を n 、モル数を $M1$ とすると、多価アルコールの当量は $n \times M1$ で定義される。同様に、多価カルボン酸1分子中のCOOH数を m 、モル数を $M2$ とすると、多価カルボン酸の当量は $m \times M2$ で定義される。1価アルコールは1分子中にOHが1個なので、モル数を $M3$ とすると、 $M3$ で定義される。上記の比率は、これらの $n \times M1$ 、 $m \times M2$ 、 $M3$ の比である。

[0088] 複合ポリエステル混合物の縮合反応に用いる各成分の混合比率(モル比)は、多価アルコール：多価カルボン酸：1価アルコール=1：1～5：0.

5～5となることが好ましい。これらの混合比率は、1：2、0～5：1、5～5であることがより好ましく、1：2、2～5：2、5～5であることがより好ましい。特に、ポリエステル側鎖は、エンドキャップされることが好ましいことから、多価カルボン酸のモル数より、多価アルコールと1価アルコールの合計のモル数が、同じか大きいことが好ましい。

[0089] 上記のようにして仕込んだ混合物を、触媒存在下もしくは無触媒で、脱水縮合反応をすることで、本発明における複合ポリエステル混合物が得られる。

[0090] 脱水縮合の際は、加熱するか、水と共沸する溶媒を適量存在させることが望ましい。これにより生成物が着色することなく、脱水もスムーズに進行する。この溶媒は沸点100～200℃の炭化水素系溶媒が好ましく、100～170℃の炭化水素系溶媒がさらに好ましく、110～160℃の炭化水素系溶媒が最も好ましい。これらの溶媒として、例えばトルエン、キシレン、メシチレンなどがあげられる。添加する量は、多すぎると液温がその溶媒付近となり、脱水縮合が進行しにくくなる。一方、少なすぎると、共沸がスムーズに行かない。したがって、添加量は、多価アルコール、多価カルボン酸及び1価アルコールの全量に対し、1～25質量%が好ましく、2～20質量%がさらに好ましく、3～15質量%が特に好ましく、5～12質量%も好ましい。

[0091] 触媒を用いることで、反応が加速されるが、触媒除去の後処理が煩雑であり、生成物の着色の原因となることから、用いないことが望ましい。しかし、用いる場合は、通常の触媒で通常の条件と操作が使用される。これに関しては、特表2001-501989号公報、特表2001-500549号公報、特表2001-507334号公報、及び特表2002-509563号公報中の参考文献を参照することができる。

[0092] 仕込み終了後、液温120～250℃、好ましくは130～230℃、さらに好ましくは130～220℃、特に好ましくは140～220℃で反応させる。これにより水を含む溶媒が共沸され、ディーンシュタークのごとき

冷却部位で冷却され、液体となることで水と溶媒が分離される。この水は除去されればよい。

[0093] 反応時間は、仕込みのモル数より理論発生水量が計算されるので、この水量が得られる時点まで反応を行うことが好ましいが、完全に反応を完結させることは困難である。理論水発生量が60～90%の時点で反応を終了しても複合ポリエステル混合物の潤滑性は良好である。反応時間は1～24時間であり、好ましくは3～18時間、さらに好ましくは5～18時間、最も好ましくは6～15時間である。

[0094] 脱水縮合と揮発分除去後、さらに残存するOHに対して、アシル化を行ってもよい。アシル化を行う場合は、一塩基酸 (R^1COOH) もしくは一塩基酸無水物 ($(R^1CO)_2O$)、好ましくは一塩基酸無水物 ($(R^1CO)_2O$) を適量添加し、好ましくは100℃以上、さらに好ましくは120℃以上、特に150℃以上加熱することで、残存のOHの少なくとも一部、好ましくはほぼ全てを、 $OCOR^1$ に変換することができる。副生する揮発分は、後述の蒸留で除去することが好ましい。なお、 R^1 は、炭素原子数1～10のアルキル基もしくはアリール基とされ、炭素原子数1～6のアルキル基もしくはアリール基が好ましく、炭素原子数メチル基、エチル基、ブチル基、フェニル基がさらに好ましく、メチル基もしくはフェニル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0095] また、脱水縮合と揮発分除去後、残存するCOOHを消失させるために、エステル化処理を行ってもよい。エステル化処理は、例えば、ジアゾメタンを添加して行うことができ、COOHの少なくとも一部、好ましくはほぼ全てを、メチルエステルに変換することができる。

[0096] この反応により、所定のポリエステルと、上記のように生成されたエステルを少なくとも含む軟質分を含む複合ポリエステル混合物が得られる。脱水縮合反応後、所望によりアシル化処理及び／エステル化処理を行った後、得られた複合ポリエステル混合物を、そのまま種々の用途、例えば潤滑剤として、用いることができる。また、用途に応じて、種々の処理を行ってもよい。

。

[0097] 反応及び反応後の処理が終了した後、ろ過を行い、ゴミなどを除去することが好ましい。なお、複合ポリエステルが固体となった場合は、溶融してとりだすか、あるいは再沈殿により粉体として取り出すこともできる。

実施例

[0098] 以下に実施例と比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0099] <複合ポリエステル混合物の合成>

表1及び2に記載した多価アルコール、多価カルボン酸、1価アルコールを、表1及び2に記載したモル比となるように、ディーンスターク脱水装置がついた反応容器に仕込んだ。その後、液温160～220℃で、窒素流量0.5L/minで10時間攪拌した。攪拌中に発生した水は除去した。室温まで放冷、黄色透明の液状物として複合ポリエステル混合物を得た。

[0100]

[表1]

| 複合ポリエ テル混合物 | 多価アルコール | | 多価カルボン酸 | | 1価アルコール | |
|----------------|---------|--------------|---------|--------------|-----------|--------------|
| | 種類 | 混合量 (モル比) | 種類 | 混合量 (モル比) | 種類 | 混合量 (モル比) |
| 化-1 | PA-2 | 1 | CA-26 | 2.2 | MA-1-2-1 | 2.5 |
| 化-2 | PA-2 | 1 | CA-26 | 3 | MA-1-2-1 | 2.7 |
| 化-3 | PA-2 | 1 | CA-26 | 2.4 | MA-15-2-4 | 3 |
| 化-4 | PA-2 | 1 | CA-27 | 2.4 | MA-1-2-1 | 3.5 |
| 化-5 | PA-2 | 1 | CA-27 | 3 | MA-6-2-1 | 4 |
| 化-6 | PA-2 | 1 | CA-27 | 3.5 | MA-19-2-1 | 4 |
| 化-7 | PA-13 | 1 | CA-4 | 2.2 | MA-1-2-1 | 3 |
| 化-8 | PA-13 | 1 | CA-6 | 3.2 | MA-1-2-1 | 3 |
| 化-9 | PA-13 | 1 | CA-7 | 4 | MA-15-2-4 | 4 |
| 化-10 | PA-13 | 1 | CA-8 | 2.5 | MA-1-2-1 | 3 |
| 化-11 | PA-13 | 1 | CA-10 | 2.2 | MA-6-2-1 | 3 |
| 化-12 | PA-13 | 1 | CA-11 | 2.6 | MA-19-2-1 | 3 |
| 化-13 | PA-13 | 1 | CA-24 | 3 | MA-15-2-4 | 4 |
| 化-14 | PA-13 | 1 | CA-24 | 3 | MA-15-2-4 | 3 |
| 化-15 | PA-13 | 1 | CA-26 | 3 | MA-1-2-1 | 3 |
| 化-16 | PA-13 | 1 | CA-26 | 2.6 | MA-1-2-1 | 3 |
| 化-17 | PA-13 | 1 | CA-26 | 3.5 | MA-1-3-1 | 4 |
| 化-18 | PA-13 | 1 | CA-26 | 4 | MA-6-2-1 | 4 |
| 化-19 | PA-13 | 1 | CA-26 | 3.1 | MA-19-2-1 | 3 |
| 化-20 | PA-13 | 1 | CA-26 | 2.4 | MA-21-2-1 | 3 |
| 化-21 | PA-13 | 1 | CA-27 | 2.4 | MA-21-2-1 | 3 |
| 化-22 | PA-13 | 1 | CA-27 | 3 | MA-1-2-1 | 3 |
| 化-23 | PA-13 | 1 | CA-27 | 2.6 | MA-1-2-1 | 3 |
| 化-24 | PA-13 | 1 | CA-27 | 2.8 | MA-1-3-1 | 4 |
| 化-25 | PA-13 | 1 | CA-27 | 2.5 | MA-6-2-1 | 3 |
| 化-26 | PA-13 | 1 | CA-27 | 3 | MA-19-2-1 | 4 |
| 化-27 | PA-14 | 1 | CA-4 | 2.2 | MA-1-2-1 | 3 |
| 化-28 | PA-14 | 1 | CA-6 | 3.2 | MA-1-2-1 | 3 |
| 化-29 | PA-14 | 1 | CA-7 | 4 | MA-15-2-4 | 4 |
| 化-30 | PA-14 | 1 | CA-8 | 2.5 | MA-1-2-1 | 3 |
| 化-31 | PA-14 | 1 | CA-10 | 2.2 | MA-6-2-1 | 3 |
| 化-32 | PA-14 | 1 | CA-11 | 2.6 | MA-19-2-1 | 3 |
| 化-33 | PA-14 | 1 | CA-24 | 3 | MA-15-2-4 | 4 |
| 化-34 | PA-14 | 1 | CA-24 | 3 | MA-15-2-4 | 3 |
| 化-35 | PA-14 | 1 | CA-26 | 4 | MA-1-2-1 | 4 |
| 化-36 | PA-14 | 1 | CA-26 | 3.6 | MA-1-2-1 | 4 |
| 化-37 | PA-14 | 1 | CA-26 | 3.5 | MA-1-3-1 | 4 |
| 化-38 | PA-14 | 1 | CA-26 | 4 | MA-6-2-1 | 4 |
| 化-39 | PA-14 | 1 | CA-26 | 3.1 | MA-19-2-1 | 3 |
| 化-40 | PA-14 | 1 | CA-26 | 2.4 | MA-21-2-1 | 3 |
| 化-41 | PA-14 | 1 | CA-27 | 2.4 | MA-21-2-1 | 3 |
| 化-42 | PA-14 | 1 | CA-27 | 4 | MA-1-2-1 | 4 |
| 化-43 | PA-14 | 1 | CA-27 | 3.6 | MA-1-2-1 | 4 |
| 化-44 | PA-14 | 1 | CA-27 | 2.8 | MA-1-3-1 | 4 |
| 化-45 | PA-14 | 1 | CA-27 | 2.5 | MA-6-2-1 | 3 |
| 化-46 | PA-14 | 1 | CA-27 | 3 | MA-19-2-1 | 4 |

[0101]

[表2]

| 複合ポリエス テル混合物 | 多価アルコール | | 多価カルボン酸 | | 1価アルコール | |
|-----------------|---------|--------------|---------|--------------|-----------|--------------|
| | 種類 | 混合量 (モル比) | 種類 | 混合量 (モル比) | 種類 | 混合量 (モル比) |
| 化-47 | PA-15 | 1 | CA-4 | 2.2 | MA-1-2-1 | 3 |
| 化-48 | PA-15 | 1 | CA-6 | 3.2 | MA-1-2-1 | 3 |
| 化-49 | PA-15 | 1 | CA-7 | 4 | MA-15-2-4 | 4 |
| 化-50 | PA-15 | 1 | CA-8 | 2.5 | MA-1-2-1 | 3 |
| 化-51 | PA-15 | 1 | CA-10 | 2.2 | MA-6-2-1 | 3 |
| 化-52 | PA-15 | 1 | CA-11 | 2.6 | MA-19-2-1 | 3 |
| 化-53 | PA-15 | 1 | CA-20 | 3 | MA-21-2-1 | 4 |
| 化-54 | PA-15 | 1 | CA-21 | 3 | MA-21-2-1 | 3 |
| 化-55 | PA-15 | 1 | CA-26 | 5 | MA-1-2-1 | 5 |
| 化-56 | PA-15 | 1 | CA-26 | 4.6 | MA-1-2-2 | 5 |
| 化-57 | PA-15 | 1 | CA-26 | 3.5 | MA-1-3-1 | 4 |
| 化-58 | PA-15 | 1 | CA-26 | 4 | MA-6-2-1 | 4 |
| 化-59 | PA-15 | 1 | CA-26 | 3.1 | MA-19-2-1 | 3 |
| 化-60 | PA-15 | 1 | CA-26 | 2.4 | MA-21-2-1 | 3 |
| 化-61 | PA-15 | 1 | CA-27 | 2.4 | MA-21-2-1 | 3 |
| 化-62 | PA-15 | 1 | CA-27 | 5 | MA-1-2-1 | 5 |
| 化-63 | PA-15 | 1 | CA-27 | 4.6 | MA-1-2-2 | 5 |
| 化-64 | PA-15 | 1 | CA-27 | 2.8 | MA-1-3-1 | 4 |
| 化-65 | PA-15 | 1 | CA-27 | 2.5 | MA-6-2-1 | 3 |
| 化-66 | PA-15 | 1 | CA-27 | 3 | MA-19-2-1 | 4 |
| 化-67 | PA-16 | 1 | CA-24 | 3 | MA-15-2-1 | 4 |
| 化-68 | PA-16 | 1 | CA-24 | 3 | MA-15-2-4 | 3 |
| 化-69 | PA-16 | 1 | CA-26 | 3 | MA-1-2-1 | 3 |
| 化-70 | PA-16 | 1 | CA-26 | 2.6 | MA-1-2-2 | 3 |
| 化-71 | PA-16 | 1 | CA-27 | 3 | MA-1-2-1 | 3 |
| 化-72 | PA-16 | 1 | CA-27 | 2.8 | MA-1-3-1 | 4 |
| 化-73 | PA-16 | 1 | CA-24 | 3 | MA-15-2-4 | 4 |
| 化-74 | PA-16 | 1 | CA-26 | 2.6 | MA-1-2-1 | 3 |
| 化-75 | PA-16 | 1 | CA-27 | 2.6 | MA-1-2-1 | 3 |
| 化-76 | PA-16 | 1 | CA-27 | 2.8 | MA-1-3-1 | 4 |
| 化-77 | PA-19 | 1 | CA-24 | 3 | MA-15-2-4 | 4 |
| 化-78 | PA-19 | 1 | CA-24 | 3 | MA-15-2-4 | 3 |
| 化-79 | PA-19 | 1 | CA-26 | 4 | MA-1-2-1 | 4 |
| 化-80 | PA-19 | 1 | CA-26 | 3.6 | MA-1-2-2 | 4 |
| 化-81 | PA-19 | 1 | CA-27 | 4 | MA-1-2-1 | 4 |
| 化-82 | PA-19 | 1 | CA-27 | 3.6 | MA-1-3-1 | 4 |
| 化-83 | PA-19 | 1 | CA-24 | 3 | MA-15-2-4 | 4 |
| 化-84 | PA-19 | 1 | CA-26 | 2.6 | MA-1-2-1 | 3 |
| 化-85 | PA-19 | 1 | CA-27 | 2.6 | MA-1-2-1 | 3 |
| 化-86 | PA-19 | 1 | CA-27 | 2.8 | MA-1-3-1 | 4 |
| 化-87 | PA-20 | 1 | CA-24 | 3 | MA-15-2-1 | 4 |
| 化-88 | PA-20 | 1 | CA-24 | 3 | MA-15-2-4 | 3 |
| 化-89 | PA-20 | 1 | CA-26 | 4 | MA-1-2-1 | 4 |
| 化-90 | PA-20 | 1 | CA-26 | 3.6 | MA-1-2-2 | 4 |
| 化-91 | PA-20 | 1 | CA-27 | 4 | MA-1-2-1 | 4 |
| 化-92 | PA-20 | 1 | CA-27 | 3.6 | MA-1-3-1 | 4 |
| 化-93 | PA-20 | 1 | CA-24 | 3 | MA-15-2-4 | 4 |
| 化-94 | PA-20 | 1 | CA-26 | 2.6 | MA-1-2-1 | 3 |
| 化-95 | PA-20 | 1 | CA-27 | 2.6 | MA-1-2-1 | 3 |
| 化-96 | PA-20 | 1 | CA-27 | 2.8 | MA-1-3-1 | 4 |

[0102] <基油の調製>

実施例及び比較例で用いた基油は下記のものである。

- ・基油A (HTHS粘度1.9 mPa・s、NOACK蒸発量15%)
- ・基油B (HTHS粘度1.7 mPa・s、NOACK蒸発量28%)
- ・基油C (HTHS粘度1.5 mPa・s、NOACK蒸発量40%)
- ・基油D (HTHS粘度1.9 mPa・s、NOACK蒸発量10%)
- ・基油E (HTHS粘度1.7 mPa・s、NOACK蒸発量12%)
- ・基油F (HTHS粘度1.5 mPa・s、NOACK蒸発量15%)
- ・基油G (HTHS粘度2.6 mPa・s、NOACK蒸発量12%)
- ・基油H (HTHS粘度2.3 mPa・s、NOACK蒸発量15%)
- ・GF-5 5W-30 (HTHS粘度3.1 mPa・s、NOACK蒸発量13%)
- ・GF-5 0W-20 (HTHS粘度2.7 mPa・s、NOACK蒸発量14%)

なお、HTHS粘度については150℃でのせん断粘度を示している。

以下記載には代表例を記載するが、本調製法には混合することで多くの水準が作製可能である為、基づくもののみが本明細書にて定めるものではない。

混合する基油としては、原油を常圧蒸留および／または減圧蒸留して得られた潤滑油留分を、(1) 溶剤脱れき、(2) 溶剤抽出、(3) 水素化分解、(4) 溶剤脱ロウ、接触脱ロウの脱ロウ処理、(5) 水素化精製、(6) 硫酸洗浄、白土処理等の精製処理のうちの1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて精製したパラフィン系基油を本試験に利用した。

NOACK蒸発量が高い場合には、ポリ α オレフィン(以下、略称PAO)油と混合して調整しており、所定のNOACK蒸発量を満たす様に混合する形で作製した。ポリ α オレフィン油には新日鐵化学社製「シンフルード201、401、601、801、2cst、2.5cst、4cst、5cst、6cst、7cst、8cst」(商標:シェブロンフィリップス)

を用いた。

ポリ α オレフィン油+パラフィン系潤滑油に関する混合方法はHTHS粘度1.2~2.7までのパラフィン系基油とシンフルード201、401、601、2cst、2.5cst、4cst、5cst、6cst、7cst及び8cstを混合する方法を用いており、HTHS粘度が高い場合にはシンフルード201、401、2cst、2.5cst、4cst及び5cst若しくは低粘度のHTHS粘度1.2~1.9相当のパラフィン系基油を用いて低粘度化させ調製した。NOACK蒸発量が高い場合にはシンフルード5cst（NOACK蒸発量5.6）、6cst（NOACK蒸発量6.6）を利用し、NOACK蒸発量を低減させる形で調製した。

具体的には、基油A、B及びCは、部分水素化された鉱物油の一種であるパラフィン系基油（エクソンモービル社製、HTHS粘度1.9、1.7、1.5mPa·s）を利用した。

基油Dは、パラフィン系基油（エクソンモービル社製、HTHS粘度3.6~1.7mPa·s）に対して、ポリ α オレフィン系基油シンフルード4cst、5cst及び401を20~80%の範囲でHTHS粘度1.9mPa·s、NOACK蒸発量10%となるよう混合して作製した。

基油Eは、パラフィン系基油（エクソンモービル社製、HTHS粘度2.6~1.5mPa·s）に対して、ポリ α オレフィン系基油シンフルード4cst、5cst及び401を20~80%の範囲でHTHS粘度1.7mPa·s、NOACK蒸発量12%となるよう混合して作製した。

基油Fは、パラフィン系基油（エクソンモービル社製、HTHS粘度2.6~1.5mPa·s）に対して、ポリ α オレフィン系基油シンフルード4cst、5cst及び401を20~80%の範囲でHTHS粘度1.5mPa·s、NOACK蒸発量15%となるよう混合して作製した。

基油Gは、パラフィン系基油（エクソンモービル社製、HTHS粘度2.6~1.5mPa·s）に対して、ポリ α オレフィン系基油シンフルード4cst、5cst及び401を0~80%の範囲でHTHS粘度2.6mPa·s

a · s、NOACK蒸発量12%となるよう混合して作製した。

基油Hは、パラフィン系基油（エクソンモービル社製、HTHS粘度2.6~1.5 mPa · s）に対して、ポリ α オレフィン系基油シンフルード4 cst、5 cst及び401を0~80%の範囲でHTHS粘度2.3 mPa · s、NOACK蒸発量15%となるよう混合して作製した。

[0103] なお、基油A~Fは、上記の調製方法以外に、他の調製方法によっても調製可能である。例えば、基油Dを調製する場合、パラフィン系基油（HTHS粘度1.1~1.7）に対し、ポリ α オレフィン系基油であるシンフルード6 cst、7 cst、8 cst若しくは601、801を20~100%までで規定の粘度、NOACK蒸発量となるように混合することによっても調整可能である。更にパラフィン系基油を用いずに、ポリ α オレフィン系基油であるシンフルード2 cst、2.5 cst、4 cst、5 cst、6 cst、601、7 cst、8 cst若しくは601、801を規定の粘度、NOACK蒸発量となるように混合することによっても調整可能である。

また、基油Eを例にした場合、更に別の調整方法はパラフィン系基油（HTHS粘度1.1~1.5）に対しポリ α オレフィン系基油であるシンフルード5 cst、6 cst、601、7 cst、8 cst若しくは601、801を30~80%までで規定の粘度、NOACK蒸発量となるように混合することによっても調整可能である。更に、パラフィン系基油を用いずに、ポリ α オレフィン系基油であるシンフルード2 cst、2.5 cst、4 cst、5 cst、6 cst、601、7 cst、8 cst若しくは601、801を規定の粘度、NOACK蒸発量となるように混合することによっても調整可能である。

また、基油Fを例にした場合、別の調整方法はパラフィン系基油（HTHS粘度1.1~1.3）に対しポリ α オレフィン系基油であるシンフルード4 cst、5 cst、6 cst、601、7 cst、8 cst若しくは601、801を30~80%までで規定の粘度、NOACK蒸発量となるように混合することによっても調整可能である。更に状況に応じてポリ α オレフ

イン系基油であるシンフルード2cst、2.5cst若しくは201を1～20%まで混合し、規定の潤滑油組成に調整する。パラフィン系基油を用いずに、更にポリ α オレフィン系基油であるシンフルード2cst、2.5cst、4cst、5cst、6cst、601、7cst、8cst若しくは601、801を規定の粘度、NOACK蒸発量となるように混合することによっても調整可能である。

比較例で用いたGF-5 5W-30、GF-5 0W-20規格油についてはエクソンモービル社製 トヨタキャスル SN 5W-30、SN 0W-20を用いた。

[0104] (実施例1)

<内燃機関用潤滑油組成物の調製>

基油Aに、複合ポリエステル混合物(化-15)を表3に示す割合で添加し、1分以上の昏倒攪拌にて混合し、内燃機関用潤滑油組成物を調製した。

[0105] (実施例2～25)

基油と複合ポリエステル混合物を表3及び4のものに変更し、表3及び4に示す割合とした以外は実施例1と同様に、内燃機関用潤滑油組成物を調製した。複合ポリエステル混合物の種類としては化-15、化-16、化-33を用いた。

[0106] (比較例1～14)

基油と複合ポリエステル混合物を表5のものに変更し、表5に示す割合とした以外は実施例1と同様に、内燃機関用潤滑油組成物を調製した。なお、比較例1～12では、複合ポリエステル混合物を用いなかった。また、比較例7～12では、表5に示したような耐摩耗添加剤を使用した。

耐摩耗添加剤として使用したIRGALUBEについては、BASF社製の下記のものを用いた。

・IRGALUBE 63 (エチルー3-[[ビス(1-メチルエトキシ)フォスフィノチオイル] チオ] プロピオネート)

・IRGALUBE 211 (O, O, O-トリス [(2又は4)-C9

～C10イソアルキルフェノール] チオフォスフェート)

- ・ IRGALUBE 232 (トリフェニルチオリン酸エステルと tert-ブチルフェニル誘導体の混合物)
- ・ IRGALUBE 349 (アミン, C11-14 側鎖アルキル, モノヘキシル及びジヘキシルフォスフェート)
- ・ IRGALUBE 353 (3-(ジイソブトキシチオホスホリルスルファニル)-2-メチルプロピオン酸)
- ・ IRGALUBE TPPT (0, 0, 0-トリフェニル ホスホロチオエート)

耐摩耗添加剤の溶解性については1分間の昏倒攪拌後に、耐摩耗添加剤を混合した潤滑油組成物を30分間放置し、沈殿物の有無を確認した。なお、IRGALUBE TPPTは常温固体であり試験に供するに適した1%濃度まで濃度を高めることが出来ず、固体として沈殿を形成した。その他は常温で液体性状を保持している為、本所定の摩耗試験に供試可能であった。

耐摩耗添加剤の添加量はオイルにて有名な耐摩耗添加剤の能力との比較の為、ILSAC GF-5のオイル規格を満たすことは出来ない添加剤濃度範囲(P総量0.08%より多く、S総量0.5%より多い添加量)で比較した。なお、ILSAC GF-5の規定については、日本自動車技術会及びSociety of Automotive Engineers内の協議によりP総量0.08%以下、S総量0.5%以下の添加量とするように規定されている (API technical bulletin J API J 1509 EOLCS 16th EDITION, June 17, 2010、月刊トライボロジー2011-12, p26-27、ENEOS technical review 52(2), 2012-05)。

[0107] <評価>

(燃費(フリクション低減効果))

エンジン全てを装備した状態で、エンジンオイルを変化させた場合のメカ

ニカルフリクションを測定した。今回の試験に供試した内燃機関用エンジンはトヨタ自動車製規定排気量2000cc相当である4気筒エンジン型式名称：3ZR-FEを用いて測定した。測定方法として摩擦計測法を採用した。摩擦計測法は、直流動力計を用い、エンジンの燃焼を停止した状態で駆動して、駆動トルクを計測する手法である。比較的容易で再現性高く、摩擦損失が測定できる為に利用される。そのフリクション減少分は低減トルクに直結する。一般的に本低減トルクを特殊なFMEP（摩擦平均有効圧力の略称）に換算して計算に用い、自動車メーカーでは本指標を基に燃費効果を計算している。計算式は式（1）で表される。

摩擦平均有効圧力＝摩擦損失仕事／行程容積＝ 4π ×トルク（N・m）／排気量・・・式（1）

なお、モード燃費は2000rpmでの低減FMEP分が一般的に燃費に直結し、一般にFMEPに各エンジンのメカロスの燃費感度はFMEPと比例する。FMEPにこちらの各エンジン独自の燃費感度係数を乗じた形で推定燃費とした。実施例及び比較例ではこちらの推定燃費を以下基準で評価した。なお、評価がCランク以上のものを合格とした。

A：摩擦平均有効圧力の低減率が3%以上

（燃費低減率（%）が-3%以下）

B：摩擦平均有効圧力の低減率が1.5%以上3%未満

（燃費低減率（%）が-3%より大きく-1.5%以下）

C：摩擦平均有効圧力の低減率が0%より大きく1.5%未満

（燃費低減率（%）が-1.5%より大きく0%未満）

D：摩擦平均有効圧力の低減率0%以下

（燃費低減率（%）が0%以上）

[0108]（摩耗量）

摩耗量は、ASTM D 2670に基づいて、ピンオフブロック方式により、測定した。測定機器には、高速ファレックス形摩擦試験機（神鋼造機製）を利用した。測定に使用したピンの形状は6.35Φ×25.4mmと

し、材質は、SAE 3135 (Ni、Cr鋼) のものを用いた。また、ピンの硬度は、 $H_{RB} 87 \sim 91$ であり、面粗さの10点平均は、 10RMS MAX であった。測定に使用したV型ブロックの形状は $12.7\phi \times 12.7\text{mm}$ 、角度 96° とし、材質は、AISI 1137 (快削鋼) のものを用いた。また、ピンの硬度は、 $H_{RC} 20 \sim 24$ であり、面粗さの10点平均は、 10RMS MAX であった。潤滑油の供給部としては、今回の摩耗試験にて利用される実施例及び比較例の潤滑油組成物についてはピンの上部側より下部に流入する形式にて供給し、ピンとブロック間に流入させた。

ファレックス (摩耗量) 試験においては、慣らし運転として、図1で示すロード部に対して、 135kg にて5分間運転した。その後、ロード荷重を 315kg に変更して、15分間運転した。試験終了後にピンとVブロック摩耗減量を測定し、総摩耗量とした。図1は、ファレックス試験に用いた装置の構成概略図を示す。

耐摩耗性については摩耗量を以下の5段階で評価した。なお、評価がBランク以上のものを合格とした。

- A : 摩耗量が 8mg 未満
- B : 摩耗量が 8mg 以上 10mg 未満
- C : 摩耗量が 10mg 以上 12.5mg 未満
- D : 摩耗量が 12.5mg 以上 15mg 未満
- E : 摩耗量が 15mg 以上

[0109] (蒸発性)

実施例及び比較例で得られた内燃機関用潤滑油組成物の蒸発性については、NOACK試験 (250°C 、1時間) による蒸発減量を測定し評価した。試験後質量/試験前質量の百分率をNOACK蒸発量と呼ぶ。その際に好ましくは現状のGF-5オイル規格の中で30質量%以下であること及び/又は引火点が第四石油類となる 200°C 以上であることを必須であることを満たす為の試験を行った。

上記のNOACK蒸発量についてはNOACK蒸発量を以下の3段階で評

価した。なお、蒸発減量については、評価がCランクであっても実用は可能レベルである。

A：蒸発減量が15%以下

B：蒸発減量が15%より大きく30%未満

C：蒸発減量が30%以上

[0110] (耐摩耗添加剤溶解性)

飽和溶解度の判定水準は現行のオイル規格であるILSAC GF-5 OW-20に適合したエンジンオイルに対して、耐摩耗添加剤5gをオイル100gに添加し、分散させた後にJIS規格にて定めるオイルフィルターにてろ過し、不溶解分が存在するかどうかを確認後、エマルジョンを生成している場合には、24hr静置し沈殿物を生じているかどうか目視観察した。

その後、溶解度については沈殿物とフィルターにて補足した固形物の質量(以後、不溶解分と呼ぶ)を計測し、(初期添加剤質量(5g) - 不溶解分質量) / (初期オイル質量(100g))から算出した。

A：2.5%以上の溶解度

B：1.0%以上2.5%未満の溶解度

C：0.25%以上1.0%未満の溶解度

D：0.25%未満の溶解度

[0111]

[表3]

| 項目 | 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 | 実施例11 | 実施例12 | 実施例13 | 実施例14 |
|-----------|----------------|--------|--------|--------|-----------|--------|--------|--------|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------|
| | 北-15 | 北-15 | 北-15 | 北-16 | 北-16 | 北-16 | 北-16 | 北-16 | 北-16 | 北-15 | 北-15 | 北-15 | 北-15 | 北-23 |
| 水/エステル混合物 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2.5 | 0.5 | 2.5 | 0.5 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 潤滑剤添加剤 | 種類 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | 添加率(質量%) | 1 | 1 | 1 | 2.5 | 0.5 | 2.5 | 0.5 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 基油 | 種類 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | 溶解性 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 基油 | 基油種類 | 基油A | 基油B | 基油C | 基油G | 基油B | 基油C | 基油B | 基油B | 基油D | 基油E | 基油F | 基油F | 基油B |
| | 基油付録種 | パラフィン系 | パラフィン系 | パラフィン系 | PAO+パラフィン | パラフィン系 | パラフィン系 | パラフィン系 | パラフィン系 | PAO+パラフィン | PAO+パラフィン | PAO+パラフィン | PAO+パラフィン | パラフィン系 |
| 潤滑剤組成物 | 高沸点/高粘度 | 1.6 | 1.7 | 1.5 | 2.5 | 1.7 | 1.5 | 1.5 | 1.7 | 1.9 | 1.7 | 1.5 | 1.5 | 1.7 |
| | HTHS粘度/(mPa·s) | 15 | 28 | 40 | 12 | 23 | 40 | 40 | 23 | 10 | 12 | 15 | 15 | 28 |
| 有機金属化合物1 | NOACI含有率(%) | MeDTc | MeDTc | MeDTc | MeDTc | MeDTc | MeDTc | MeDTc | MeDTc | MeDTc | MeDTc | MeDTc | MeDTc | MeDTc |
| | 添加率(ppm) | 900 | 900 | 900 | 900 | 900 | 900 | 900 | 160 | 900 | 900 | 900 | 100 | 900 |
| 有機金属化合物2 | 種類 | ZnDTP | ZnDTP | ZnDTP | ZnDTP | ZnDTP | ZnDTP | ZnDTP | ZnDTP | ZnDTP | ZnDTP | ZnDTP | ZnDTP | ZnDTP |
| | 添加率(ppm) | 900 | 900 | 900 | 900 | 900 | 900 | 900 | 900 | 900 | 900 | 900 | 900 | 900 |
| 評価 | 燃費低減率(%) | -1.21 | -2.36 | -4.01 | -0.21 | -2.74 | -3.06 | -3.63 | -2.68 | -1.21 | -2.26 | -4.01 | -4.01 | -2.12 |
| | 摩耗量(mg) | 4.8 | 4.7 | 7.7 | 4.4 | 4.2 | 4.7 | 4.3 | 4.8 | 4.4 | 4.8 | 4.3 | 4.3 | 8.9 |
| 判定 | 燃費 | O | D | A | C | B | A | A | B | C | B | A | A | B |
| | 摩耗量 | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | B |
| | 摩耗量 | A | B | C | A | B | C | C | B | A | A | A | A | B |

[0112] [表4]

| | | 実施例15 | 実施例16 | 実施例17 | 実施例18 | 実施例19 | 実施例20 | 実施例21 | 実施例22 | 実施例23 | 実施例24 | 実施例25 |
|-----------|-------------------------|-----------|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-----------|-----------|-----------|
| ポリエステル混合物 | 種類 | 化-15 | 化-15 | 化-15 | 化-15 | 化-15 | 化-15 | 化-15 | 化-15 | 化-15 | 化-15 | 化-15 |
| | 添加率(質量%) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 耐摩耗添加剤 | 種類 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 溶解性 | | | | | | | | | | | |
| | 基油種類名称 | 基油G | 基油H | 基油A | 基油B | 基油C | 基油A | 基油B | 基油C | 基油D | 基油E | 基油F |
| 基油 | 基油種類 | PAO+パラフィン | PAO+パラフィン | パラフィン系 | パラフィン系 | パラフィン系 | パラフィン系 | パラフィン系 | パラフィン系 | PAO+パラフィン | PAO+パラフィン | PAO+パラフィン |
| | 高温せん断粘度 (HTHS粘度)(mPa·s) | 2.6 | 2.3 | 1.9 | 1.7 | 1.5 | 1.9 | 1.7 | 1.5 | 1.9 | 1.7 | 1.5 |
| | NOACK蒸発量(%) | 12 | 15 | 15 | 28 | 40 | 15 | 28 | 40 | 10 | 12 | 15 |
| 有機金属化合物1 | 種類 | MoDTC | MoDTC | MoDTC | MoDTC | MoDTC | MoDTC | MoDTC | MoDTC | MoDTC | MoDTC | MoDTC |
| | 添加率(ppm) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 | 100 | 100 | 0 | 0 | 0 |
| 有機金属化合物2 | 種類 | ZnDTP | ZnDTP | ZnDTP | ZnDTP | ZnDTP | ZnDTP | ZnDTP | ZnDTP | ZnDTP | ZnDTP | ZnDTP |
| | 添加率(ppm) | 900 | 900 | 900 | 900 | 900 | 900 | 900 | 900 | 900 | 900 | 900 |
| | 燃費低減率(%) | -1.21 | -0.49 | -1.21 | -2.36 | -4.01 | -1.21 | -2.56 | -4.01 | -1.21 | -2.36 | -4.01 |
| | 摩耗量(mg) | 4.2 | 4.3 | 4.8 | 5.1 | 8.1 | 4.5 | 4.7 | 6.3 | 5.8 | 5.9 | 8 |
| 判定 | 燃費 | C | C | C | B | A | C | B | A | C | B | A |
| | 摩耗量 | A | A | A | A | B | A | A | A | A | A | B |
| | 蒸発量 | A | A | A | B | C | A | B | C | A | A | A |

[0114] 表3～5からわかるように、実施例1～25の内燃機関用潤滑油組成物は、燃費が良く、摩耗量が低減されていることがわかる。また、内燃機関用潤滑油組成物の蒸発量も抑えられている。

一方、比較例1～14の内燃機関用潤滑油組成物は、燃費が悪い、又は摩耗信頼性が十分ではなく、燃費の向上と耐摩耗性能が両立されていないことがわかる。

[0115] 表5の比較例1及び2より、HTHS粘度の高い2.7～3.2までの現行油においては、摩耗量は十分低減できており、基準となる10mg以上の摩耗量を下回ることが出来ていることがわかる。しかし、比較例3～12のようなHTHS粘度2.6以下のオイルでは10mg以上の摩耗量を超えており、将来のオイル消費や部品耐久性に対応した摩耗量低減値を与えることができていない。

一方、表3及び4より、複合ポリエステル混合物を添加した場合、摩耗量を大幅に低減させ得ることがわかる。表3及び4の実施例1～25のように、潤滑油に複合ポリエステル混合物を加えることにより、HTHS粘度の低い低粘度オイルの耐摩耗量をHTHS粘度3.2（GF-5規格 5W-30）の信頼性の高い現行油を上回るレベルまで改善し得ることがわかる。さらに、複合ポリエステル混合物（化-15）と（化-16）について性能の比較検討をしたところ、要求範囲での性能が基準をクリアしていることを確認できており、性能差は双方問題ないことを確認できた。また、予測線からもHTHS粘度1.0のPAO基油でも効果を及ぼすことが容易に想像できた。なお、炭素量18以降の低沸点成分を多く含む、将来的な超低粘度オイルにおいても摩耗防止効果を与えることが確認できた。さらに、表4からもわかるように、本発明では、MODTCを全く添加しない場合であっても燃費が良く、摩耗量が低減された潤滑油組成物を得ることができた。

[0116] また、耐摩耗添加剤について従来から用いられる添加剤はホスフェート、スルフェート、スルフィド基などの金属界面への吸着力を利用し、表面を修飾する機構により耐摩耗性能を発揮させている。今回、これらの耐摩耗添加

剤の修飾基種別より、スルフェート系についてはホスファイト系に比べて長期での耐摩耗性能やオイル規格でのS濃度の低減要求の観点から使用量が増やせない問題点を抱えており、今回の評価には1%といった多量添加試験に不適である為除外した。ホスフェート系の材料を代表とした3種トリフェニルホスフェート系、ジチオホスフェート系、アミンホスフェート系を今回の比較対象として評価した。表4の比較例7~12からわかるように、耐摩耗添加剤を用いた場合であっても、本発明の実施例を上回る耐摩耗性能を発揮する材料はなく、要求する耐摩耗性能を満足する潤滑油組成物は本発明で用いる複合ポリエステル混合物の材料を持ってのみ達成可能であることが確認できた。

[0117] また、本発明で用いる複合ポリエステル混合物は、添加濃度が少量でも効果を十分に発揮することができる。本発明で用いる複合ポリエステル混合物は1質量%以下の低濃度で含有させた場合であっても、17.4~66.0 mm²/sといった低粘度の基油添加での効能の発揮することができるという優位性を有している。

[0118] NOACK蒸発量としては、オイル規格から30%以下が好ましく、今回の実施例12~15は15%を下回るNOACK蒸発量となっているが鉱物油を増やすことにより30%まで容易に増加させることができる。基油としてはPAO等の全合成油と鉱物油の混合油を利用でき、その混合比率については高価なPAO基油と安価な鉱物油を混合し設定するため、NOACK蒸発量が上昇した場合には価格は低減でき、NOACK蒸発量を低減させれば価格が増加するといった価格のトレードオフの関係を持つ。今回、PAO等の全合成基油を混合することによりNOACK蒸発量が低減可能なことが確認でき、有効性が確認された。PAO等の全合成基油を混合可能な為、エステル系、イソパラフィン系といった全合成油も代替基油として利用でき、鉱物油としてもナフテン系基油も代替基油として容易に利用できることが確認できる。

[0119] なお、表5の比較例13及び14より、複合ポリエステル混合物を添加し

た場合であっても、HTHS粘度3.2（GF-5規格 5W-30）～HTHS粘度2.7（GF-5規格 0W-20）では現行の燃費効果を上回ることができないため、使用には問題ないが燃費改善効果を考えた場合には好ましくない。

[0120] 図2は、実施例1～3の内燃機関用潤滑油組成物の燃費低減効果（%）を表したグラフである。実施例1～3の内燃機関用潤滑油組成物の燃費低減効果（%）は、40℃及び80℃で測定を行った。図2（a）及び（b）からわかるように、高温せん断粘度（HTHS粘度）の値が低いものほど、高い燃費低減効果が得られていることがわかる。

[0121] 図3は、実施例2及び比較例4の摩耗量（mg）を表したグラフである。図3からわかるように、実施例2では、比較例4に比べて摩耗量が低減されており、耐摩耗性に優れた内燃機関用潤滑油組成物が得られていることがわかる。

[0122] 図4は、実施例1～4及び比較例2～5の内燃機関用潤滑油組成物の摩耗量（mg）を表したグラフである。図4からわかるように、基油の高温せん断粘度（HTHS粘度）に関わらず、低い摩耗量が実現されている。特に、高温せん断粘度（HTHS粘度）が低い場合においても低い摩耗量が実現されていることがわかる。

[0123] さらに、図示はしていないが、実施例において複合ポリエステル混合物（化-15）の添加割合を変化させた際、複合ポリエステル混合物（化-15）の添加割合が0.25質量%以上から摩耗量の顕著な低減が生じていることが確認された。具体的には、複合ポリエステル混合物（化-15）の添加割合が0.25質量%の時の推定摩耗量（mg）は9mgであった。推定摩耗量が9mg以下であれば、内燃機関用潤滑油組成物としてより好ましい範囲内となる。

一方、摩耗量は、複合ポリエステル混合物（化-15）の添加割合が1質量%以上となると顕著な低減が見られなくなる。このため、複合ポリエステル混合物（化-15）の添加割合は、0.25～1質量%が特に好ましい範

困であることがわかった。

[0124] さらに、図示していないが、耐摩耗性は油溶解性にも影響される傾向がある。上述したように、複合ポリエステル混合物（化－１５）は０．２５％以上の添加量が好ましく、油溶解性も良好となる傾向にある。具体的には、実施例２、８、１３にて利用した複合ポリエステル混合物は耐摩耗性、油溶解性共に好ましい。なお、パラフィン系基油に対し複合ポリエステル混合物（化－１５）及び（化－１６）は、油溶解度１００％であり、完全な相溶性材料であることが確認できている。

産業上の利用可能性

[0125] 本発明によれば、優れた燃費性能と耐摩耗信頼性を発揮し得る乗用及び商用の四輪自動車の内燃機関用潤滑油組成物を得ることができる。また、本発明の内燃機関用潤滑油組成物は、高い耐摩耗信頼性を有するため、エンジン設計の自由度を大幅に向上させることも可能とでき、産業上の利用可能性が高い。

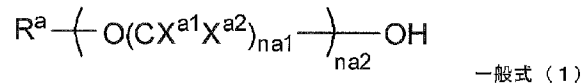
請求の範囲

- [請求項1] 基油と複合ポリエステル混合物を含む乗用及び商用の四輪自動車の内燃機関用潤滑油組成物であって、
- 前記基油は、ポリ α オレフィン、エステル系基油及び部分水素化された鉱物油の少なくとも1種を含み、
- 前記複合ポリエステル混合物は、少なくとも2つの水酸基を有する多価アルコールと、少なくとも2つのカルボキシル基を含む多価カルボン酸と、少なくとも1つのオキシアリレン基を有する1価アルコールとを縮合させることにより得られるポリエステルを含み、
- 前記複合ポリエステル混合物の含有率は、前記内燃機関用潤滑油組成物中の全質量に対して0.01質量%以上であり、
- 前記内燃機関用潤滑油組成物の150°Cの高温せん断粘度であるHTHS粘度が1.0~2.6 mPa·sであり、NOACK蒸発量が40%以下であることを特徴とする乗用及び商用の四輪自動車の内燃機関用潤滑油組成物。
- [請求項2] 前記複合ポリエステル混合物の含有率は、前記内燃機関用潤滑油組成物中の全質量に対して0.01~20質量%である請求項1に記載の内燃機関用潤滑油組成物。
- [請求項3] 前記多価カルボン酸の炭素数は7以上であり、前記1価アルコールの炭素数は3以上である請求項1又は2に記載の内燃機関用潤滑油組成物。
- [請求項4] 前記多価アルコールは、3つ以上の水酸基を含む請求項1~3のいずれか1項に記載の内燃機関用潤滑油組成物。
- [請求項5] 前記多価アルコールは、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、グリセリン又はジペンタエリスリトールから選ばれる請求項1~4のいずれか1項に記載の内燃機関用潤滑油組成物。
- [請求項6] 前記多価カルボン酸の炭素数は24~54である請求項1~5のいずれか1項に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

[請求項7] 前記1価アルコールの炭素数は6以上である請求項1～6のいずれか1項に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

[請求項8] 前記1価アルコールは、下記一般式(1)で表される請求項1～7のいずれか1項に記載の内燃機関用潤滑油組成物；

[化1]



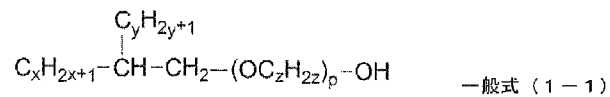
一般式(1)中、 R^a は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアリーール基又は置換基を有してもよいヘテロアリーール基であり、 X^{a1} 及び X^{a2} はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。また、 $na1$ は1～4の整数を表し、 $na2$ は1～12の整数を表す。 $na1$ が2以上の場合、 $na1$ 個の X^{a1} は同じであっても異なってもよく、 $na1$ 個の X^{a2} は同じであっても異なってもよい。また、 $na2$ が2以上の場合、 $na2$ 個の $-O(CX^{a1}X^{a2})_{na1}-$ は同じであっても異なってもよい。

[請求項9] 前記ポリエステルは、前記多価アルコールに対して、前記多価カルボン酸のモル比が1～5となり、前記1価アルコールのモル比が0.5～5となるように混合され、縮合されることにより得られる請求項1～8のいずれか1項に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

[請求項10] 前記ポリエステルは、前記多価アルコールに対して、前記多価カルボン酸のモル比が2.2～5となり、前記1価アルコールのモル比が2.5～5となるように混合され、縮合されることにより得られる請求項1～9のいずれか1項に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

[請求項11] 前記1価アルコールは、下記一般式(1-1)で表される請求項1～10のいずれか1項に記載の内燃機関用潤滑油組成物；

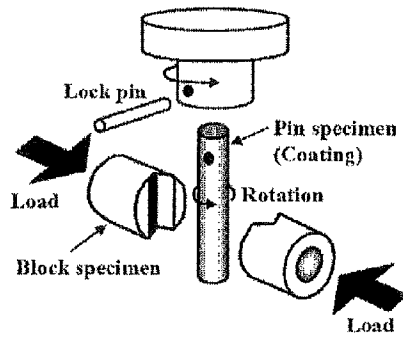
[化2]



一般式 (1-1) 中、 x は 4 ~ 9 の整数を表し、 y は 2 ~ 9 の整数を表し、 z は 2 又は 3 であり、 p は 1 又は 2 を表す。 p が 2 以上の場合、 p 個の $-(\text{OC}_z\text{H}_{2z})-$ は同じであっても異なってもよい。

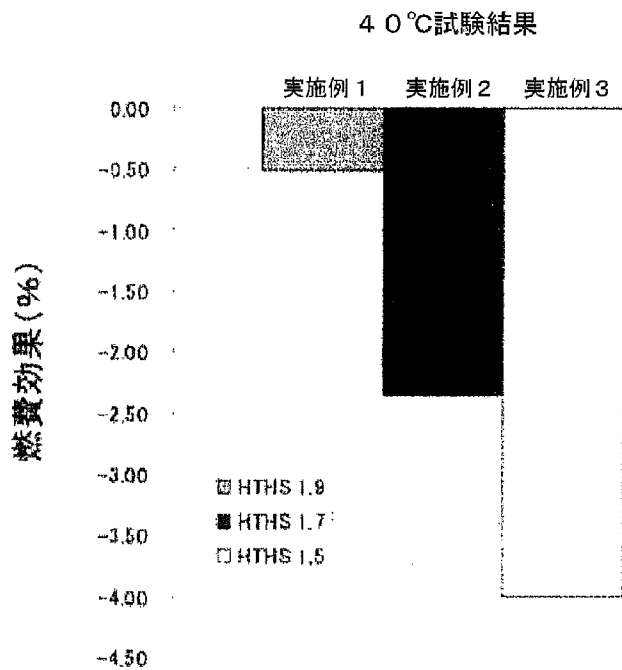
[請求項12] さらに有機金属化合物を含み、前記有機金属化合物の含有率は前記内燃機関用潤滑油組成物に対して、0.001 ~ 0.4 質量%である請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

[図1]

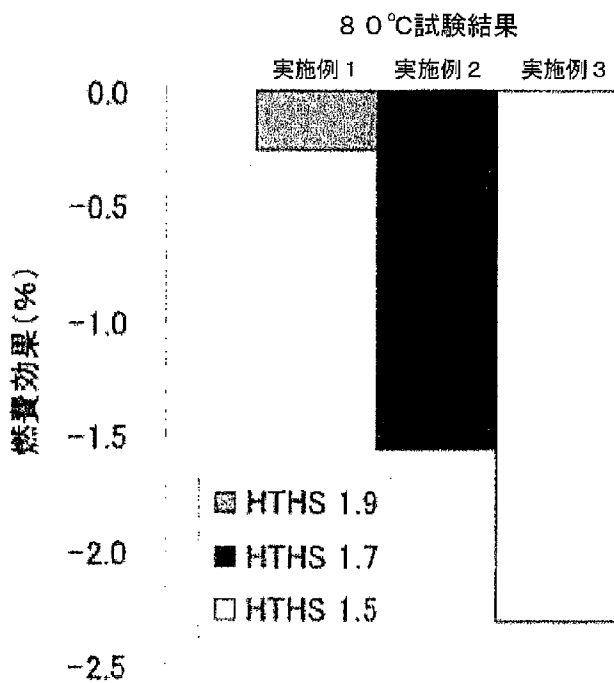


[図2]

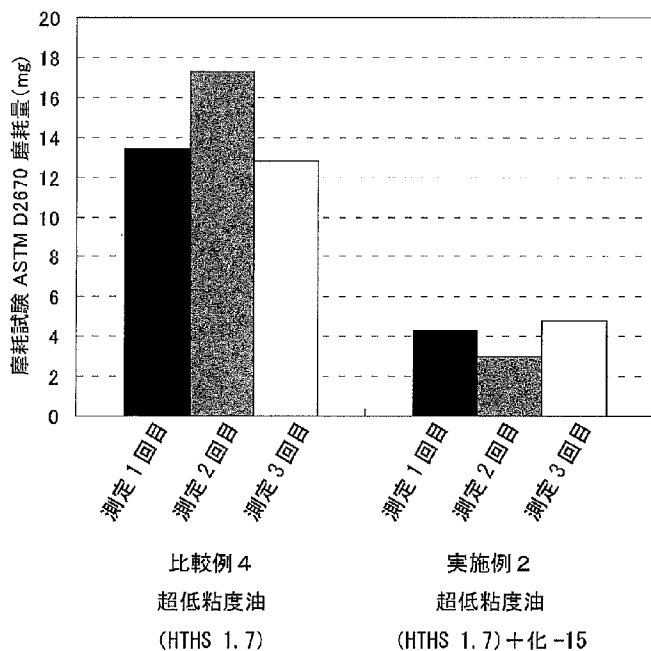
(a)



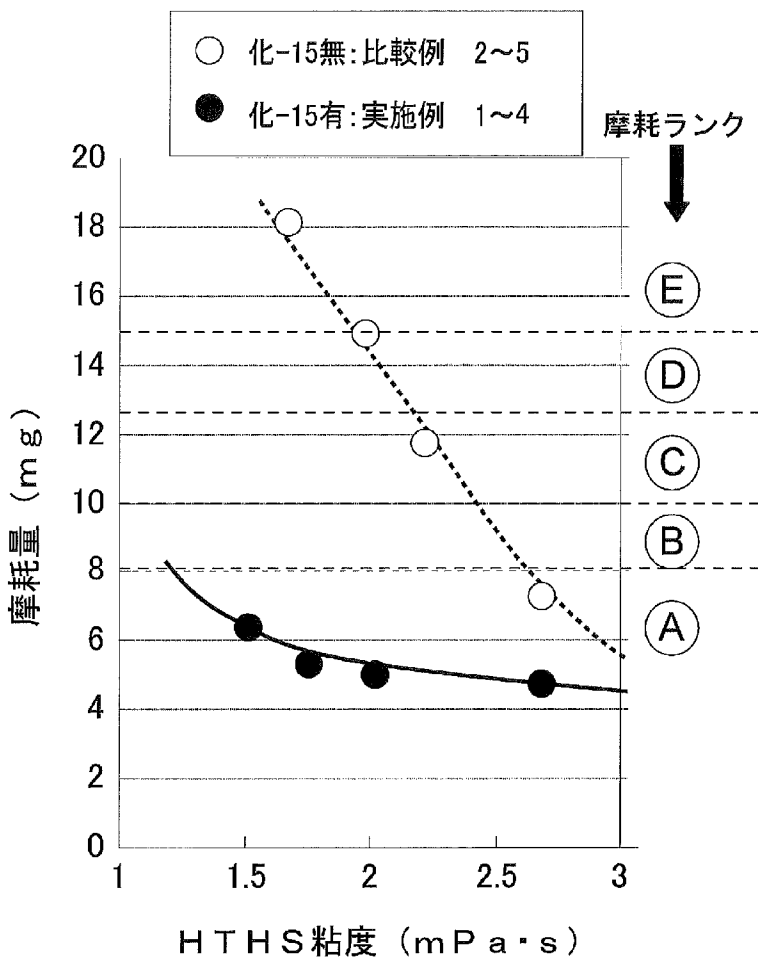
(b)



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/083026

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C10M145/22(2006.01)i, C10N20/00(2006.01)n, C10N20/02(2006.01)n, C10N30/00(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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C10M145/22, C10N20/00, C10N20/02, C10N30/00, 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 | 1996-2015 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2015 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2015 |

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. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | WO 2011/037217 A1 (Fujifilm Corp.), 31 March 2011 (31.03.2011), 0094 to 0096, 0149 to 0150, 0251 to 0258; claims & JP 2011-89106 A & US 2012/0184474 A1 | 1-12 |
| Y | JP 2013-170217 A (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 02 September 2013 (02.09.2013), claims; 0005, 0012 (Family: none) | 1-12 |
| Y | JP 2010-95665 A (Cosmo Oil Lubricants Co., Ltd.), 30 April 2010 (30.04.2010), claims; 0014 (Family: none) | 1-12 |

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

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "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 |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "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 |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date | "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 |
| "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) | "&" document member of the same patent family |
| "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 | |

| | |
|--|---|
| Date of the actual completion of the international search 17 February 2015 (17.02.15) | Date of mailing of the international search report 24 February 2015 (24.02.15) |
|--|---|

| | |
|--|---|
| 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/JP2014/083026

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | JP 2005-290238 A (Tonen General Sekiyu Kabushiki Kaisha), 20 October 2005 (20.10.2005), claims; 0016 & US 2005/0221998 A1 & EP 1600495 A1 & CA 2503359 A1 | 1-12 |
| Y | JP 2005-41998 A (Nippon Oil Corp.), 17 February 2005 (17.02.2005), claims; 0032 & WO 2005/007787 A1 | 1-12 |
| A | JP 2012-144715 A (New Japan Chemical Co., Ltd.), 02 August 2012 (02.08.2012), claims; examples (Family: none) | 1-12 |
| A | JP 2007-217494 A (Nippon Oil Corp.), 30 August 2007 (30.08.2007), claims; examples (Family: none) | 1-12 |
| A | JP 2004-292684 A (NOF Corp.), 21 October 2004 (21.10.2004), claims; examples & US 2004/0198616 A1 | 1-12 |
| A | JP 2003-522204 A (Unichema Chemie B.V.), 22 July 2003 (22.07.2003), claims & US 6462001 B1 & EP 1019465 A1 & WO 1999/016849 A1 & DE 69816843 D & AU 1147599 A & CA 2304509 A & AT 246239 T & MY 119806 A | 1-12 |
| A | JP 2002-509563 A (Exxonmobil Chemical Patents Inc.), 26 March 2002 (26.03.2002), claims & US 5942475 A & EP 938537 A1 & WO 1998/010041 A1 & NO 991076 A & AU 4183797 A & BR 9712977 A & AU 724983 B & CA 2263084 A & CN 1231687 A & AR 9565 A | 1-12 |
| A | JP 2001-507334 A (Exxon Chemical Patents Inc.), 05 June 2001 (05.06.2001), claims & US 5750750 A & EP 938537 A1 & WO 1998/010041 A1 & NO 991076 A & AU 4183797 A & BR 9712977 A & CA 2263084 A & CN 1231687 A & AR 9726 A | 1-12 |

| <p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C10M145/22(2006.01)i, C10N20/00(2006.01)n, C10N20/02(2006.01)n, C10N30/00(2006.01)n, C10N30/06(2006.01)n, C10N40/25(2006.01)n</p> | | | | | | | | | | | | |
|---|--|--|--|--|-----------------------------------|----------------|------------|--|------------|-------------|--|------|
| <p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C10M145/22, C10N20/00, C10N20/02, C10N30/00, C10N30/06, C10N40/25</p> | | | | | | | | | | | | |
| <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2015年</td> </tr> </table> | | | | 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 | 日本国公開実用新案公報 | 1971-2015年 | 日本国実用新案登録公報 | 1996-2015年 | 日本国登録実用新案公報 | 1994-2015年 | |
| 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 | | | | | | | | | | | |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2015年 | | | | | | | | | | | |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2015年 | | | | | | | | | | | |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2015年 | | | | | | | | | | | |
| <p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p> | | | | | | | | | | | | |
| <p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">引用文献の カテゴリー*</th> <th style="width:70%;">引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th style="width:20%;">関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align:center;">Y</td> <td>WO 2011/037217 A1 (富士フイルム株式会社) 2011.03.31, 0094-0096、0149-0150、 0251-0258、請求の範囲 & JP 2011-89106 A & US 2012/0184474 A1</td> <td style="text-align:center;">1-12</td> </tr> <tr> <td style="text-align:center;">Y</td> <td>JP 2013-170217 A (JX日鉱日石エネルギー株式会社) 2013.09.02, 特許請求の範囲、0005、0012 (ファミリーなし)</td> <td style="text-align:center;">1-12</td> </tr> </tbody> </table> | | | | 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 | Y | WO 2011/037217 A1 (富士フイルム株式会社) 2011.03.31, 0094-0096、0149-0150、 0251-0258、請求の範囲 & JP 2011-89106 A & US 2012/0184474 A1 | 1-12 | Y | JP 2013-170217 A (JX日鉱日石エネルギー株式会社) 2013.09.02, 特許請求の範囲、0005、0012 (ファミリーなし) | 1-12 |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 | | | | | | | | | | |
| Y | WO 2011/037217 A1 (富士フイルム株式会社) 2011.03.31, 0094-0096、0149-0150、 0251-0258、請求の範囲 & JP 2011-89106 A & US 2012/0184474 A1 | 1-12 | | | | | | | | | | |
| Y | JP 2013-170217 A (JX日鉱日石エネルギー株式会社) 2013.09.02, 特許請求の範囲、0005、0012 (ファミリーなし) | 1-12 | | | | | | | | | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 | | <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | | | | | | | | | |
| <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p> | | <p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」 同一パテントファミリー文献</p> | | | | | | | | | | |
| <p>国際調査を完了した日</p> <p style="text-align:center;">17.02.2015</p> | | <p>国際調査報告の発送日</p> <p style="text-align:center;">24.02.2015</p> | | | | | | | | | | |
| <p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p style="text-align:center;">日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p> | | <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:60%;"> 特許庁審査官 (権限のある職員) 内藤 康彰 電話番号 03-3581-1101 内線 3483 </td> <td style="width:10%; text-align:center;">4V</td> <td style="width:30%; text-align:center;">5376</td> </tr> </table> | | 特許庁審査官 (権限のある職員) 内藤 康彰 電話番号 03-3581-1101 内線 3483 | 4V | 5376 | | | | | | |
| 特許庁審査官 (権限のある職員) 内藤 康彰 電話番号 03-3581-1101 内線 3483 | 4V | 5376 | | | | | | | | | | |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|----------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
| Y | JP 2010-95665 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、0014 (ファミリーなし) | 1-12 |
| Y | JP 2005-290238 A (東燃ゼネラル石油株式会社) 2005. 10. 20, 特許請求の範囲、0016 & US 2005/0221998 A1 & EP 1600495 A1 & CA 2503359 A1 | 1-12 |
| Y | JP 2005-41998 A (新日本石油株式会社) 2005. 02. 17, 特許請求の範囲、0032 & WO 2005/007787 A1 | 1-12 |
| A | JP 2012-144715 A (新日本理化株式会社) 2012. 08. 02, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし) | 1-12 |
| A | JP 2007-217494 A (新日本石油株式会社) 2007. 08. 30, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし) | 1-12 |
| A | JP 2004-292684 A (日本油脂株式会社) 2004. 10. 21, 特許請求の範囲、実施例 & US 2004/0198616 A1 | 1-12 |
| A | JP 2003-522204 A (ユニケマ ケミー ベスローテン フェンノートシャップ) 2003. 07. 22, 特許請求の範囲 & US 6462001 B1 & EP 1019465 A1 & WO 1999/016849 A1 & DE 69816843 D & AU 1147599 A & CA 2304509 A & AT 246239 T & MY 119806 A | 1-12 |
| A | JP 2002-509563 A (エクソンモービル・ケミカル・パテント・インク) 2002. 03. 26, 特許請求の範囲 & US 5942475 A & EP 938537 A1 & WO 1998/010041 A1 & NO 991076 A & AU 4183797 A & BR 9712977 A & AU 724983 B & CA 2263084 A & CN 1231687 A & AR 9565 A | 1-12 |

| 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 | JP 2001-507334 A (エクソン・ケミカル・パテント・インク) 2001.06.05, 特許請求の範囲 & US 5750750 A & EP 938537 A1 & WO 1998/010041 A1 & NO 991076 A & AU 4183797 A & BR 9712977 A & CA 2263084 A & CN 1231687 A & AR 9726 A | 1-12 |