(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 2013 年 6 月 20 日 (20.06.2013) W 画 O I P C T



(10) 国際公開番号 WO 2013/089143 A 1

(51) 国際特許分類:

C10M 145/14 (2006.01) CION 40/08 (2006.01) C10M 169/04 (2006.01) C 10N 40/12 (2006.01) C層 細 4 (2006.01) C I ON 40/16 (2006.01) CION 30/06 (2006.01) C10N 40/20 (2006.01) C 10N 40/00 (2006.01) CION 40/25 (2006.01) C10N 40/02 (2006.01) CION 40/30 (2006.01) CION 40/04 (2006.01) C10N 50/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP20 12/082225

日本語

(22) 国際出願日: 2012 年 12 月 12 日 12.2012)

(25) 国際出願の言語:

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 201 1-272558 201 1 年 12 月 13 日(13.12.201 1) JP

- (71) 出願人:株式会社ADEKA (ADEKA CORPORA TION) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者:高田 昌宏 (FAKATA, Masahiro); 〒 1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号株式会社ADEKA内 Tokyo (JP). 山本 賢二 (YAMAMOTO, Kenji); 〒 11⁶⁸⁵⁵⁴ 東《都荒川区東

尾久七丁目2番35号 株式会社ADEKA内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人:曾我 道治,外 6OGA, Michiharu et al); 〒1000005 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 国際ビルディング 8 階 曾我特許事務所 Tokyo (JP).
- 指定国 俵示のない限り、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, 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, ML, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.
- 指定国 俵示のない限り、全ての種類の広域保護が可能):ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, ML, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ューラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ョーロッパ(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: FRICTION AND WEAR REDUCING AGENT FOR LUBRICATING OIL AND LUBRICATING OIL COMPOSITION CONTAINING SAME

(54) 発明の名称 :潤滑油用摩擦摩耗低減剤及びそれを含有する潤滑油組成物

(57) Abstract: The purpose of the invention is to provide a very safe lubricating oil additive, substantially free of metal elements or the like and possessing a friction and wear reducing effect as well as an extreme pressure performance equivalent to existing extreme pressure agents containing metal elements in lubrication uses. To achieve this purpose, the invention provides a friction and wear reducing agent for lubricating oil, the agent being characterized in comprising a copolymer (A) for which an alkyl acrylate (a) represented by general formula (1) and a hydroxyalkyl acrylate (b) represented by general formula (2) are essential constituent monomers, the constituent ratio of (a) and (b) being (a)/(b)=50/50 to 90/10 (molar ratio) and the weight-average molecular weight being 2,000 to less than 40,000. (1) (In the formula, R^1 represents a C_{10} -is alkyl group.) (2) (In the formula, R^2 represents a C_{24} -alkylene group.)

(57) 要約:

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, 添付公開書類:
NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

潤滑の用途において、金属元素を含有する既存の極圧剤と同等の極圧性能を持ち、更に摩擦摩耗低減効果を持つ本質的に金属元素等を含まない安全性の高い潤滑油用の添加剤を提供することを目的とする。 上記目的を達成するため、本願発明は、下記の一般式 (1) で表されるアルキルァクリレート (a) 及び下記の一般式 (2) で表されるヒドロキシアルキルァクリレート (b) を必須の構成単量体とし、 (a) と (b) の構成比が (a) / (b) = 5 0 / 5 0 ~ 9 0 Z 1 0 (モル比)であり、重量平均分子量が2 0 0 0 ~ 4 0 0 0 0 未満である共重合体 (A) からなることを特徴とする潤滑油用摩擦摩耗低減剤を提供する。 (1) (式中、R 1は炭素数 1 0 ~ 1 8 のアルキル基を表す。) (2) 中、R 2 は炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基を表す。)

1

PCT/JP2012/082225

明細書

発明の名称 :

潤滑油用摩擦摩耗低減剤及びそれを含有する潤滑油組成物

技術分野

[0001] 本発明は、極圧性能及び摩擦低減効果を併せ持つ潤滑油用の添加剤に関する。更に詳しくは、金属元素や、リン、硫黄等の元素を含有する既存の極圧剤と同等の性能を持ち、金属元素や、リン、硫黄等の元素を本質的に含有せず、更に摩擦摩耗低減効果を併せ持つ潤滑油用の添加剤に関する。

背景技術

- [0002] 潤滑剤の用途には、金属加工油、エンジン油、駆動系油、作動油等の様々な用途があるが、近年、機械類の高性能化や大型化、省燃費性追及による潤滑油の低粘度化等が進んでいる。これらの影響で潤滑が必要な接触面には今まで以上に高い圧力がかかる場合が増え、その弊害として接触面で摩耗が発生する問題も増加している。こうした摩耗を防止するために極圧剤を使用することが一般的である 例えば、特許文献 1~3 を参照)。
- [0003] 特許文献 1 には、潤滑油用の極圧剤として、スルフイド類、スルフォキサイド類、スルフォン類、チオホスフイネート類、チオカーボネート類、ジチオカーバイト類、アルキルチオカルバニイル類、油脂、硫化油脂、硫化オレフィン、リン酸エステル、亜リン酸エステル、リン酸エステルアミン塩、亜リン酸エステルアミン塩、塩素化炭化水素、塩素化油脂、ジチオリン酸亜鉛、チオカルバミン酸塩等が記載されている。
- [0004] 特許文献 2 には、潤滑油の極圧剤として、ナフテン酸鉛、硫化脂肪酸エステル、硫化スパーム油、硫化テルペン、ジベンジルダイサルファイド、塩素化パラフィン、クロロナフサザンテート、トリクレジルホスフエート、トリプチルホスフエート、トリクレジルホスファイト、nープチルジーnーオクチルホスフィネート、ジーn-プチルジへキシルホスホネート、ジーn-プチルフエニルホスホネート、ジプチルホスホロアミデート、アミンジプチルチンス・ロアミデート、アミンジプチル

ホスフエート等が記載されている。

- [0005] 特許文献 3 には、潤滑油の極圧剤として、硫化油脂、オレフィンポリスルフィド、ジベンジルスルフィド、モノオクチルフォスフエート、トリプチルフォスフエート、トリフエニルフォスファイト、トリプチルフォスファイト、チオリン酸エステル、チオリン酸金属塩、チオカルバミン酸金属塩、酸性リン酸エステル金属塩等が記載されている。
- [0006] しかしながらこうした既知の極圧剤は、上記の通りそのほとんどが硫黄、リン、鉛、亜鉛、塩素等の元素を含有している。これらの元素は極圧剤として重要な役割を果たすが、その一方で潤滑面に対する腐食の原因になる場合や、人体の健康等に悪影響を与える場合、あるいは潤滑油の廃棄において環境に悪影響を与える場合がある。近年の環境問題や人体に対する安全性の意識の向上から、こうした元素を含有する化合物の使用は敬遠され、炭素、水素および酸素の3つの元素からなる化合物で効果を出したいという要望が強し。一方、油脂(特許文献1を参照)や脂肪酸エステル等の金属元素等を含有しない化合物にも極圧剤としての性能があることが知られているが、これらの化合物の極圧剤としての性能は低く、厳しい条件下においては使用できない。こうしたことから、既存の金属元素等を含有する極圧剤と同等の性能を持ち、且つ上記の金属元素等を含まない安全性の高い極圧剤が望まれていた。
- [0007] こうしたことから本願出願人は、平成22年8月17日に金属元素を含まない極圧剤の発明を特許出願した 特許文献4)。この発明に係る極圧剤は安全性が高く、高荷重の環境下において高い極圧性能を有するものであり、金属加工油やギヤ油等の高荷重で使用される用途に好適に用いることができる。しかしながらエンジン油や軸受け油等のそれほど荷重がかからない用途では、高荷重に耐えられる極圧性能より低荷重で長時間耐えられる極圧性能が必要であり、更に摩擦低減効果を有することが望ましい。特許文献4に記載された極圧剤は高過重に耐えられる極圧性能に加え、低荷重で長時間耐えられる極圧性能も持つが、摩擦摩耗低減効果を有しておらず、市場からは低

荷重で長時間耐えられる極圧性能に加え、摩擦摩耗低減効果も同時に発揮する安全性の高い添加剤が望まれていた。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1:特開平1-287196号公報

特許文献2:特開2002_012881号公報

特許文献3:特開2005 325241号公報

特許文献4:特願2010_182256号

発明の概要

発明が解決しょうとする課題

[0009] 従って、本発明が解決しょうとする課題は、潤滑の用途において、金属元素を含有する既存の極圧剤と同等の極圧性能を持ち、更に摩擦低減効果を持つ本質的に金属元素等を含まない安全性の高い潤滑油用添加剤としての摩擦摩耗低減剤を提供することにある。

課題を解決するための手段

[001 0] そこで本発明者等は鋭意検討し、金属元素等を含まずに高い極圧性を持ち、摩擦摩耗低減効果を発揮する添加剤を見出し、本発明に至った。即ち、本発明は、下記の一般式 (1) で表されるアルキルァクリレート (a) 及び下記の一般式 (2) で表されるヒドロキシアルキルァクリレート (b) を必須の構成単量体とし、 (a) と (b) の構成比が (a) / (b) = 5 0 / 5 0 ~9 0 / 1 0 (モル比)であり、重量平均分子量が2000~40000未満である共重合体 (A) からなることを特徴とする潤滑油用摩擦摩耗低減剤である。

[001 1] [化1]

[0012] (式中、R¹は炭素数 10~ 18のアルキル基を表す。)

4

[001 3] [化2]

$$CH = CH$$
 $C \longrightarrow 0 \longrightarrow R^{2} \longrightarrow 0H$ (2)

[0014] (式中、R²は炭素数 2~4 のアルキレン基を表す。)

発明の効果

[001 5] 本発明の効果は、潤滑剤の用途において、既存の金属元素等を含有する極 圧剤と同等の性能を持ち、更に摩擦摩耗低減効果を発揮する、本質的に金属 元素を含まない安全性の高い添加剤、具体的には、炭素、水素および酸素の 3 つの元素からなる潤滑油用摩擦摩耗低減剤を提供したことにある。

発明を実施するための形態

- [001 6] 本発明に使用できるアルキルァクリレート (a) は、炭素数 1 0 ~ 1 8 のアルキル基を有するアルキルァクリレートとであり、下記の一般式 (1) で表すことができる。
- [0017] [化3]

$$\begin{array}{c}
CH = CH \\
C - 0 - R^{1} \\
0
\end{array}$$
(1)

- [0018] (式中、R1は炭素数 10~18のアルキル基を表す。)
- [001 9] 上記一般式 (1) の R 1 と しては、例えば、デシル基、ゥンデシル基、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、ハプタデシル基、オクタデシル基等の直鎖アルキル基;分岐デシル基、分岐ゥンデシル基、分岐ドデシル基、分岐トリデシル基、分岐テトラデシル基、分岐ペンタデシル基、分岐ヘキサデシル基、分岐ヘプタデシル基、分岐オクタデシル基等の分岐アルキル基等が挙げられる。これらの中でも、潤滑基油への溶解性と極圧性のバランスから、炭素数 10~ 16 のアルキル基が好ましく、10~ 14 の直鎖アルキル基が更に好ましい。

- [0020] 本発明に使用できるヒドロキシアルキルァクリレート (b) は、炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基を有するヒドロキシアルキレンァクリレートであり、下記の一般式 (2) で表すことができる。
- [0021] [化4]

- [0022] (式中、R²は炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基を表す。)
- [0023] 上記一般式 (2) の R²としては、例えば、エチレン基、プロピレン基、プチレン基、メチルエチレン基、メチルプロピレン基、ジメチルエチレン基等が挙げられる。これらの中でも安価に製造できることから炭素数 2 ~ 3 のアルキレン基が好ましく、エチレン基がより好ましい。
- [0024] 上記のモノマー (a) と (b) とを共重合することにより共重合体 (A) を得ることができる。共重合体 (A) の重合形態は特に規定されるものではなく、プロック共重合、ランダム共重合、あるいはプロック/ランダム共重合のいずれでもよい。これらの中でも、重合反応が容易なことからランダム共重合が好ましい。モノマー (a) と (b) の反応割合は、得られる共重合体の極圧性能及び基油への溶解性に大きく影響するため、 (a) と (b) の反応比が (a) / (b) = 50/50~90/10(モル比)であることが必要であり、好ましくは (a) / (b) = 55/45~85/15(モル比)、より好ましくは (a) / (b) = 55/45~85/15(モル比)である。モノマー (a) の割合が (a) / (b) = 90/10(モル比)より多くなると良好な極圧性能が得られず、モノマー (b) の割合が (a) / (b) = 50/50(モル比)より等の問題が生じる。
- [0025] モノマー (a) と (b) とを共重合することにより得られる共重合体 (A) は、重量平均分子量が2000~4000未満であることが必要であるが、極圧効果と摩擦摩耗低減効果のバランスを考慮すると、重量平均分子量

WO 2013/089143

は5000~3000が好ましく、10000~25000が更に好まし し。重量平均分子量が2000未満になると良好な極圧性能や摩擦摩耗低減 効果が得られない場合や製造が困難な場合があり、40000以上になると 、良好な摩擦摩耗低減効果が得られない場合や基油に溶解しない場合がある 。なお重量平均分子量はGPCにより測定し、スチレン換算で求めている。

- [0026] 本発明の潤滑油用摩擦摩耗低減剤の合成方法は特に指定されず、公知の方法であればいずれの方法で合成してもよい。こうした方法としては、例えば、乳化重合、懸濁重合、溶液重合等が挙げられるが、本発明の潤滑油用摩擦摩耗低減剤は鉱物油や合成油等の基油に添加して使用するため、乳化重合や懸濁重合のように水を溶媒として使用する重合方法より、基油に溶解する有機溶剤を溶媒として使用する溶液重合が好ましい。乳化重合や懸濁重合で合成すると、合成終了後に水を除去する工程が必要になるが、溶液重合の場合は使用した溶媒を除去せずに、溶媒入りの本発明品をそのまま基油に添加することが可能である。また溶液重合の場合、重合が終了した系に更に溶媒を加えて製品化してもよく、溶媒の一部あるいは全部を除去して製品化してもよい。
- [0027] 溶液重合の具体的な方法としては、例えば、溶媒にモノマー (a) 及びモノマー (b) を全体のモノマー分が 5~80質量%になるように反応器に仕込んだ後、80~120℃程度に昇温し、モノマー全量に対して0.1~10モル%の量の開始剤を一括あるいは分割して添加し、1~20時間ほど攪拌して重量平均分子量が2000~40000未満になるように反応させればよい。また、モノマーと触媒を一括して仕込んでから80~120℃に昇温し、1~20時間ほど攪拌して重量平均分子量が2000~40000未満になるように反応させてもよい。
- [0028] 使用できる溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、プタノール等のアルコール類 ;ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン等の炭化水素類 ;酢酸ェチル、酢酸プチル、酢酸イソプチル等のエステル類 ;アセトン、メチルェチルケトン、メチルイソプチルケトン等のケトン類

;メトキシプタノール、エトキシプタノール、エチレングリコールモノメチルェーテル、エチレングリコールジメチルェーテル、エチレングリコールモノプチルエーテル、プロピレングリコールモノプチルエーテル、プロピレンダリコールモノプチルェーテル、ジオキサン等のエーテル類 ;パラフィン系鉱油、ナフテン系鉱油あるいはこれらを水素化精製、溶剤脱れき、溶剤抽出、溶剤脱ろう、水添脱ろう、接触脱ろう、水素化分解、アルカリ蒸留、硫酸洗浄、白土処理等の精製した精製鉱油等の鉱物油 ;ポリ_ αーオレフィン、エチレンーαーオレフィン共重合体、ポリプテン、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、ポリフエニルェーテル、アルキル置換ジフエニルェーテル、ポリオールエステル、二塩基酸エステル、ヒンダードエステル、モノエステル、GTL (Gas to Liquids)等の合成油及びこれらの混合物が挙げられる。

- [0029] 使用できる開始剤としては、例えば、2,2'ーァゾビス (2 _ メチルプロピオニトリル)、2,2'ーァゾビス (2 ーアミジノプロパン) 二塩酸塩、2,2'ーァゾビスー (N,N ― ジメチレンイソプチルアミジン) 二塩酸塩、1,1'ーァゾビス (シクロヘキシルー1ーカルボニトリル)等のァゾ系開始剤、過酸化水素及び過酸化ベンゾィル、tープチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、メチルェチルケトンパーオキシド、過安息香酸等の有機過酸化物、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニゥム等の過硫酸塩、過酸化水素 _ Fe³+等のレドックス開始剤、その他既存のラジカル開始剤を使用してもよい。
- [0030] 本発明の潤滑油用摩擦摩耗低減剤は重量平均分子量が2000~4000 0未満でなければならないが、重合反応において分子量を小さくすることは 難しく、通常の重合反応を行うと40000以上の分子量になりやすい。反 応温度や開始剤量を制御することで、所定の分子量の重合体を製造すること は可能であるが、製造が容易であることから、連鎖移動定数の高い溶媒を使 用して重合する方法や連鎖移動剤を添加して重合する方法、あるいは連鎖移 動定数の高い溶媒と連鎖移動剤を併用する方法で重合することが好ましい。

WO 2013/089143

これらの方法を使用することで、分子量の低い重合体を容易に製造することができる。

- [0031] 連鎖移動定数の高い溶媒としては、例えば、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、プタノール、イソプタノール、トルエン、ェチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、アセトン、メチルェチルケトン、クロロホルム、四塩化炭素等が挙げられる。
- [0032] 連鎖移動剤としては、例えば、メルカプトエタノール、チオグリセロール、チオグリコール酸、3 _ メルカプトプロピオン酸、チオリンゴ酸、2 —メルカプトエタンスルホン酸、ブタンチオール、オクタンチオール、デカンチオール、ペキサデカンチオール、オクタデカンチオール、シクロペキシルメルカプタン、チオフエノール、チオグリコール酸オクチル、3 _ メルカプトプロピオン酸オクチル等のチオール系化合物 ;イソプロピルアルコール等の2級アルコール ;亜リン酸、次亜リン酸およびその塩 (次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム等)、亜硫酸、亜硫酸水素、亜ニチオン酸、メタ重亜硫酸およびその塩 (亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜ニチオン酸ナトリウム、メタ重亜硫酸ナトリウムなど)等の低級チオ酸化物およびその塩等が挙げられる。
- [0033] 共重合体 (A) は、モノマー (a) 及び (b) 以外に、本発明の効果を阻害しない範囲内で更に他のモノマーを共重合させることができる。他のモノマーの重合方法は特に指定されず、モノマー (a) と (b) の重合後に他のモノマーを共重合させても、モノマー (a) と (b) と共に他のモノマーを共重合させてもよい。当該他のモノマーとしては、二重結合を有するモノマーであればいずれのモノマーでもよく、例えば、スチレン、ビニルトルエン、2、4 _ ジメチルスチレン、4 エチルスチレン、2 ビニルナフタレン等の芳香族系 ビニルモノマー ;酢酸 ビニル、プロイオン酸 ビニル、オクタン酸 ビニル、メチル ビニルェーテル、エチル ビニルェーテル、2 エチルへキシル ビニルエーテル等の脂肪族系 ビニルモノマー ;塩化 ビニル、臭化 ビニル、塩化 ビニリデン、塩化 アリル、ジクロロスチレン等のハロゲン系ビニルモ

ノマー;アクリル酸メチル、アクリル酸ェチル、アクリル酸プロピル、ァクリル酸プチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2 ―ェチルヘキシル、アクリル酸ノニル等のアクリル酸エステル; アリルアミン、アクリル酸アミノエチル、アクリル酸アミノプロピル、アクリル酸アミノブチル、アクリル酸メチルアミノエチル、2 ―ジフエニルァミンアクリルアミド、アクリル酸ジメチルアミノメチル、ジメチルァミノメチルアクリルアミド、N,N―ジメチルアミノスチレン、4 ―ビニルスチレン、N―ビニルピロリドン等のアミノ基含有モノマー等が挙げられる。これらの中でもァクリル基を有するモノマーが好ましく、アクリル酸プチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2 _ ェチルヘキシルがより好ましい。

- [0034] アクリル基に近似する構造としてメタクリル基があるが、メタクリル基を有するモノマーを使用すると基油への溶解性が悪化する場合がある。また、得られる共重合体において、これらの他のモノマーの含有量が多いと極圧性能を発揮しない場合や、基油への溶解性が不良になる場合があるため、得られる共重合体中のこれら他のモノマーの含有量は30質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましく、10質量%以下が更に好ましく、実質含有しないことが最も好ましい。なお、モノマー (a) 及びモノマー (b) はアクリル基を有するが、この基がメタクリル基であると本発明の効果は得られず、例えば、アルキルメタクリレートやヒドロキシアルキレンメタクリレートを使用して製造した共重合体は、高い極圧性能を得ることができない。
- [0035] 本発明の潤滑油組成物とは、基油に本発明の潤滑油用摩擦摩耗低減剤を添加したものである。使用できる基油としては、例えば、パラフィン系鉱油、ナフテン系鉱油あるいはこれらを水素化精製、溶剤脱れき、溶剤抽出、溶剤脱ろう、水添脱ろう、接触脱ろう、水素化分解、アルカリ蒸留、硫酸洗浄、白土処理等の精製した精製鉱油等の鉱物油 ;ポリ_αーオレフィン、ェチレンーαーオレフィン共重合体、ポリプテン、アルキルベンゼン、アルキルナ

10

フタレン、ポリフエニルェーテル、アルキル置換ジフエニルェーテル、ポリオールエステル、二塩基酸エステル、ヒンダードエステル、モノエステル、GTL (Gas to Liquids) 等の合成油、あるいは鉱物油と合成油の混合油を挙げることができる。

- [0036] 本発明の潤滑油組成物における本発明の潤滑油用摩擦摩耗低減剤の添加量は特に規定されないが、潤滑油組成物全量に対して、0. 1~50質量%になるように添加するのが好ましく、1~30質量%がより好ましく、3~20質量%が更に好ましい。0. 1質量%未満では極圧性能が得られない場合があり、50質量%を超えると基油に完全に溶解しない場合や添加量に見合う効果が得られない場合がある。
- [0037] 更に、本発明の潤滑油組成物は、公知の潤滑油添加剤の添加を拒むものではなく、使用目的に応じて、酸化防止剤、摩擦低減剤、油性向上剤、清浄剤、分散剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、防錡剤、腐食防止剤、消泡剤などを本発明の効果を損なわない範囲で添加してもよい。
- [0038] 酸化防止剤としては、例えば、2,6ージーターシャリプチルフエノール(以下、ターシャリプチルをtープチルと略記する。)、2,6ージ_tープチル_p_クレゾール、2,6_ジーtープチルー4_メチルフエノール、2,6ージ_tープチルー4_メチルフエノール、2,6ージ_tープチルー4_エチルフエノール、2,4ージメチルー6_tープチルフエノール、4,4'ーメチレンビス(2,6_ジーtープチルフエノール)、4,4'ービス(2,6_ジーtープチルフエノール)、2,2'ーメチレンビス(4ーメチル_6_tープチルフエノール)、2,2'ーメチレンビス(4ーエチル_6_tープチルフエノール)、2,2'ーメチレンビス(4ーエチル_6_tープチルフエノール)、4,4'ーイソプロピリデンビス(2,6_ジーtープチルフエノール)、2,2'ーメチレンビス(4ーメチル_6」ボープチルフエノール)、2,2'ーメチレンビス(4ーメチル_6」ボープチルフエノール)、2,2'ーメチレンビス(4ーメチル_6)・フェルフエノール)、2,2'ーメチレンビス(4ーメチル_6)・フェルフエノール)、2,2'ーイソプチリデンビス(4ーメチル_6)・フェルフエノール)、2,2'ーイソプチリデンビス(4ーメチル_6)・フェルフエノール)、2,6」ビス(2,ーヒドロキシー3'ー

t — プチル - 5' — メチルペンジル) _ 4 _ メチルフエノール、3 _ t — プ チル_4ーヒドロキシァニソール、2_tープチルー4ーヒドロキシァニソ ール、3 _ (4 ーヒドロキシ _ 3 , 5 _ ジーt ープチルフエニル)プロピオ プロピオン酸ステアリル、3 ― (4 ―ヒドロキシー3 ,5 ―ジーt ―プチル フエニル) プロピオン酸オレイル、3 — (4 — ヒドロキシー3 , 5 — ジーt ープチルフエニル)プロピオン酸ドデシル、3 _ (4 — ヒドロキシ _ 3 , 5 ―ジーt ―プチルフエニル)プロピオン酸デシル、テトラキス {3 _ (4 -ヒドロキシー3 , 5 _ ジーt — プチルフエニル) プロピオニルオキシメチル } メタン、3 (4 ―ヒドロキシ 3 , 5 ジーt ―プチルフエニル)プロ ピオン酸 グリセリンモノエステル、 3 - (4 -ヒドロキシ - 3 + 5 -ジー t ―プチルフエニル)プロピオン酸とダリセリンモノオレイルェーテルとのェ ステル、3 _ (4 — ヒドロキシ _ 3 , 5 _ ジーt — プチルフエニル) プロピ オン酸プチレングリコールジェステル、3 ― (4 ―ヒドロキシー3 ,5 ―ジ _ t ― プチルフエニル)プロピオン酸チオジグリコールジェステル、4 , 4 ' ― チオ ビス (3 ― メチル 6 t ― プチル フエノール)、4 ,4 ' ― チオ ビス (2 — メチル _ 6 _ t — プチルフエノール)、2,2' — チオビス (4 -メチル $_{-}$ 6 $_{-}$ t -プチルフエノール)、 $_{2}$, $_{6}$ $_{-}$ ジーt -プチルー α -ジ メチルァミノー P — クレゾール、 2 , 6 _ ジー t — プチル _ 4 _ (N , N ' -ジメチルァミノメチルフエノール)、ビス $(3,5_5)$ ジーt -プチルー4— ヒドロキシベンジル)サルファイド、トリス { (3,5 ジーt ープチル _ 4 — ヒドロキシフエニル)プロピオニルーオキシェチル} イソシァヌレー ト、トリス (3 , 5 _ ジー t ― プチルー 4 ― ヒドロキシフエニル) イソシァ ヌレー ト、1 , 3 , 5 _ トリス (3 , 5 _ ジーt ― プチルー4 ― ヒドロキシ ベンジル) イソシァヌレート、ビス {2 _ メチル_ 4 _ (3 _ n — アルキル チオプロピオニルオキシ) $_{2}$ 5 $_{3}$ t $_{4}$ プチルフエニル $_{5}$ サルファイド、1 , 3 , 5 _ トリス (4 _ t ープチルー3 — ヒドロキシ _ 2 , 6 — ジメチルベン ジル) イソシァヌレート、テトラフタロイルージ (2 , 6 — ジメチルー4 _

 $t - \mathcal{I} + \mathcal{$ シー3,5_ジーt — プチルァニリノ) 2,4 ビス (オクチルチオ) ー 1,3,5_ トリアジン、2,2_チオー {ジェチルービス_3_(3,5 ─ヘキサメチレンビス (3 , 5 ジーt —プチルー4 — ヒドロキシーヒドロ シナミド)、3,5 ジーtープチルー4 — ヒドロキシーベンジルー リン酸 ジエステル、ビス (3 — メチル _ 4 — ヒドロキシ _ 5 _ t — プチルペンジル) サルフアイ K、3 , 9 _ ビス (1 , 1 — ジメチル — 2 _ {β - (3 - t -プチルー4 ―ヒドロキシー5 _ メチルフエニル)プロピオニルオキシ} ェチ ル) 2 , 4 , 8 , 10 ーテトラオキサスピロ [5 , 5] ゥンデカン、1 , 1 , 3 _ トリス (2 _ メチル _ 4 — ヒドロキシ _ 5 _ t — プチルフエニル) ブタン、 1 , 3 , 5 — トリメチル - 2 , 4 , 6 — トリス (3 , 5 — ジー t — プチルー4 ―ヒドロキシベンジル)ベンゼン、ビス {3 ,3' ―ビスー (4 ' ―ヒドロキシー3' _ t ―プチルフエニル) プチ リックアシッド} グリコ ―ルエステル等のフエノール系酸化防止剤 ;1_ ナフチルァミン、フエニル 1 ナフチルァミン、 p — オクチルフエニル _ 1 _ ナフチルァミン、 p — ノニル フエニルー 1 — ナ フチル ァ ミン、 p _ ドデ シル フェニルー 1 — ナ フチ ルァミン、フエニルー2」ナフチルァミン等のナフチルァミン系酸化防止剤 プチルーp—フエニレンジァミン、N,N' —ジフエニル_ p—フエニレン ジァミン、N , N' -ジ_ β - ナフチル_ p - フエニレンジァミン、N - フ ェニル N' ーイソプロピル Pーフエニレンジァミン、Nーシクロへキシ N - N' - 7 エニル $_{-}$ p - 7 エニレンジァミン、 N_{-} 1 $_{+}$ 3 $_{-}$ ジメチルプチ ルーN' ―フエニル_ p ― フエニレンジァミン、ジオクチルー p ― フエニレ ンジァミン、フエニルヘキシル_p-フエニレンジァミン、フエニルオクチ ルーp — フエニレンジァミン等のフエニレンジァミン系酸化防止剤 ; ジピリ ジルァミン、ジフエニルァミン、 p , p' ージー n ープチルジフエニルアミ ン、p,p′ ―ジーt―プチルジフエニルァミン、p,p′ ―ジーt―ペン

- [0039] 摩擦低減剤としては、例えば、硫化オキシモリプデンジチオカルバメート、硫化オキシモリプデンジチオフォスフエート等の有機 モリプデン化合物が挙げられる。これら摩擦低減剤の好ましい配合量は、基油に対してモリプデン含量で30~200質量ppm、より好ましくは50~1000質量ppmである。
- [0040] 油性向上剤としては、例えば、オレイルアルコール、ステアリルアルコール等の高級アルコール類 ;オレイン酸、ステアリン酸等の脂肪酸類 ;オレイルグリセリンエステル、ステアリルグリセリンエステル、ラウリルグリセリンエステル等のエステル類 ;ラウリルアミド、オレイルアミド、ステアリルアミン等のアミン類 ;ラウリルダリセリンェーテル、オレイルグリセリンェーテル等のエーテル類が挙げられる。これら油性向上剤の好ましい配合量は、基油に対して0.1~5質量%、より好ましくは0.2~3質量%である。
- [0041] 清浄剤としては、例えば、カルシウム、マグネシウム、ペリウムなどのスルフオネート、フエネート、サリシレート、フォスフエート及びこれらの過塩基性塩が挙げられる。これらの中でも過塩基性塩が好ましく、過塩基性塩の中でもTBN(トータルベーシックナンバー)が30~500mgKOH

/ gのものがより好ましい。更に、リン及び硫黄原子のないサリシレー 卜系の清浄剤が好ましい。これらの清浄剤の好ましい配合量は、基油に対して 0 . 5~10質量 9₀、より好ましくは 1~8質量%である。

- [0042] 分散剤としては、例えば、重量平均分子量約500~3000のアルキル基またはアルケニル基が付加されたコハク酸イミド、コハク酸エステル、ベンジルアミン又はこれらのホウ素変性物等が挙げられる。これらの分散剤の好ましい配合量は、基油に対して0.5~10質量%、より好ましくは1~8質量%である。
- [0043] 粘度指数向上剤としては、例えば、ポリ (C 1~ 18) アルキル (メタ) ァクリレート、 (C 1~ 18) アルキルァクリレート (C 1~ 18) アル キル (メタ) ァクリレー ト共重合体、ジェチルアミノエチル (メタ) ァクリ レー N (C1~18) アルキル (メタ) ァクリレー N共重合体、エチレン / (C1~18) アルキル (メタ) ァクリレー ト共重合体、ポリイソプチレ ン、ポリアルキルスチレン、エチレン/プロピレン共重合体、スチレン/マ レイン酸エステル共重合体、スチレン/ィソプレン水素化共重合体等が挙げ られる。あるいは、分散性能を付与した分散型もしくは多機能型粘度指数向 上剤を用いてもよい。平均分子量は10,000~ 1,500,000程度 である。これらの粘度指数向上剤の好ましい配合量は、基油に対して0. 1 ~ 2 0 質量%。より好ましくは0.3~15 質量%である。なお粘度指数向 上剤は、メタクリレート系の重合体を使用することが好ましい。ァクリレー 卜系の重合体と比較して、粘度指数向上剤としての性能が優れているためで ある。ァクリレー 卜系の重合体は粘度指数向上剤としての機能をほとんど有 していないことが知られており、本発明の摩擦摩耗低減剤は特定の粘度指数 向上剤と近似した構造であるが粘度指数向上剤としては機能しない。
- [0044] 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、ポリアルキルァクリレート、ポリアルキルスチレン、ポリビニルアセテート等が挙げられ、重量平均分子量は1000~100,000である。これらの流動点降下剤の好ましい配合量は、基油に対して0.005~3質量%、より好ま

15

しくは 0. 0 1~2 質量%である。流動点降下剤も粘度指数向上剤と同様に、メタクリレート系の重合体が好ましく、本発明の摩擦摩耗低減剤は流動点降下剤としての機能をほとんど有していない。

- [0045] 防錡剤としては、例えば、亜硝酸ナトリウム、酸化/ (ラフィンワックスカルシゥム塩、酸化パラフィンワックスマグネシウム塩、牛脂脂肪酸アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩又はアミン塩、アルケニルコハク酸又はアルケニルコハク酸ハーフェステル (アルケニル基の分子量は100~300程度)、ソルビタンモノエステル、ノニルフエノールエトキシレート、ラノリン脂肪酸カルシウム塩等が挙げられる。これらの防錡剤の好ましい配合量は、基油に対して0.01~3質量%、より好ましくは0.02~2質量%である。
- [0046] 腐食防止剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール、ベンゾィミダゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾチアジアゾール、テトラアルキルチウラムジサルファイド等が挙げられる。これら腐食防止剤の好ましい配合量は、基油に対してに 0.1~3.質量%、より好ましくは0.02~2.質量%である。
- [0047] 消泡剤としては、例えば、ポリジメチルシリコーン、トリフルオロプロピルメチルシリコーン、コロイダルシリカ、ポリアルキルァクリレート、ポリアルキルメタクリレート、アルコールエトキシ/プロポキシレート、脂肪酸エトキシ/プロポキシレート、ソルビタン部分脂肪酸エステル等が挙げられる。これらの消泡剤の好ましい配合量は、基油に対して0.001~0.1 質量%、より好ましくは0.001~0.01質量%である。
- [0048] 本発明の潤滑油組成物は、潤滑の用途であればいずれにも使用することができ、例えば、エンジン油、ギヤ油、タービン油、作動油、難燃性作動液、冷凍機油、コンプレッサー油、真空ポンプ油、軸受油、絶縁油、しゅう動面油、ロックドリル油、金属加工油、塑性加工油、熱処理油、グリース等の潤滑油に使用することができる。これらの中でも、エンジン油、軸受油、ダリースに使用することが好ましく、エンジン油に使用することが最も好ましい

16

実施例

[0049] 以下本発明を実施例により、具体的に説明する。

以下に記載のモノマーを使用して試験に使用するポリマーを製造した。

- a 1 : デシルァクリレート (一般式 (1) においてR¹= デシル基)
- a 2 : ドデシルァクリレート (一般式 (1) においてR1= ドデシル基)
- a-3 :オクタデシルァクリレート (一般式 (1) において R^1 = オクタデシル基)
- a 4 :プチルァクリレート (一般式 (1) において R1=プチル基)
- a—5:2—ェチルヘキシルァクリレート(一般式 (1) においてR#2-
- ェチルヘキシル基)
- a 6 : ドデシルメタクリレート
- a 7 : ヘキサデシルメタクリレート
- b 1 :2 ヒドロキシェチルァクリレート (一般式 (2) において R 2= ェ チレン基)
- b-2:2—ヒドロキシプロピルァクリレート (一般式 (2) において R2= プロピレン基)
- b-3:2-ヒドロキシェチルメタクリレート
- b-4:N, N-ジメチルアミノエチルァクリレート

[0050] GPCは以下の条件で行った。

GPC装置:セミクロHPLC7400 (GLサイエンス社製)

カラム:GPC KF_401HQ、GPC KF-402.5、GPC

LF_404X2の4本のカラムを直列に接続して使用。 (いずれも、昭

和電工株式会社製)

検出器:GL-7454 (GLサイエンス社製)

流量 :0.3 m I/分

サンプル濃度 : 0.2 質量% (THF溶液)

サンプル量 :5 μ Ι

カラム温度 :40℃

分子量はスチレン標準品と比較して算出。

[0051] < サンプル 1 の合成>

温度計、窒素導入管及び攪拌機を付した容量 5 O O m I の 4 つロフラスコに、モノマー (a) としてドデシルァクリレート (a — 2) 1 4 4 g (0 . 6 モル)、モノマー (b) として 2 — ヒドロキシェチルァクリレート (b _ 1) 4 6 g (0 . 4 モル)、及び溶媒として 2 _ プロパノールを 1 9 0 g 仕込んだ。フラスコ内を窒素で置換し、開始剤として 2 , 2' — アゾビス (2 — メチルプロピオニトリル)を 0 . 8 g 添加した後、攪拌しながらゆっくり昇温し、7 5 ~ 8 5 ℃の温度で還流させながら 5 時間反応させてサンプル 1 を得た。サンプル 1 のモノマー比は、モノマー (a) / モノマー (b) = 6 0 / 4 0 (モル比)であり、GPCで分子量を測定した結果、スチレン換算で重量平均分子量は 2 2 0 0 0 であった。

[0052] < サンプル2の合成>

サンプル 1 と同様の装置を使用 し、溶媒を2 _ プロパノールから2 _ プロパノール/ ジオキサン= 5 / 5 (質量比)に変えた以外は同様の方法で反応を行い、モノマー (a) / モノマー (b) = 6 0 / 4 0 (モル比)のサンプル2を得た。サンプル2の分子量をGPCで測定した結果、スチレン換算で重量平均分子量は28000であった。

[0053] < サンプル3の合成>

サンプル 1 と同様の装置を使用し、溶媒を2 _ プロパノールから2 _ プロパノール/ ジオキサン= 1/9 (質量比)に変えた以外は同様の方法で反応を行い、モノマー (a) / モノマー (b) = 6 0 / 4 0 (モル比)のサンプル3 を得た。サンプル3 の分子量をGPCで測定した結果、スチレン換算で重量平均分子量は4 5 0 0 0 であった。

[0054] < サンプル4 の合成>

サンプル 1 と同様の装置を使用 し、溶媒を 2 _ プロパ ノールか らジオキサンに変えた以外は同様の方法で反応を行い、モノマー (a) / モノマー (b) = 6 0 / 4 0 (モル比)のサンプル 4 を得た。サンプル 4 の分子量を G P

Cで測定した結果、スチレン換算で重量平均分子量は230000であった。

[0055] < サンプル5の合成>

サンプル 1 と同様の装置を使用し、溶媒を2 _ プロパノールからジオキサンに変え、更に連鎖移動剤としてドデカンチオールを、触媒を添加する直前に1g添加した以外は同様の方法で反応を行い、モノマー (a) /モノマー(b) = 60/40 (モル比)のサンプル5を得た。サンプル5の分子量をGPCで測定した結果、スチレン換算で重量平均分子量は38000であった。

[0056] < サンプル6~ 18の合成>

サンプル 1 と同様の装置を使用 し、モノマー (a) とモノマー (b) の種類や比率を変えた以外は同様の方法で反応を行い、モノマー (a) とモノマー (b) の種類や比率の違うサンプル 6~ 1 8 を得た。サンプル 6~ 1 8 の組成及び分子量をGPCで測定した結果は表 1 に記した。

[0057] [表 1]

表 1

	モノマーの種類		モノマー	のモル比	分子量	
	(a)	(b)	(a)	(b)		
サンプル1	a — 2	b – 1	6 0	4 0	22000	
サンプル 2	a — 2	b — 1	6 0	4 0	28000	
サンプル 3	a – 2	b - 1	6 0	4 0	45000	
サンプル4	a – 2	b – 1	6 0	4 0	230000	
サンプル 5	a — 2	b – 1	6 0	4 0	38000	
サンプル 6	a — 2	b — 1	4 0	6 0	28000	
サンプル 7	a — 2	b — 1	5 0	5 0	25000	
サンプル8	a — 2	b – 1	7 0	3 0	23000	
サンプル 9	a — 2	b – 1	8 0	2 0	24000	
サンプル10	a — 2	b — 1	9 5	5	20000	
サンプル11	a — 1	b – 2	6 0	4 0	19000	
サンプル12	a — 3	b – 2	6 0	4 0	35000	
サンプル13	a – 2	b – 3	6 0	4 0	22000	
サンプル14	a — 2	b – 4	6 0	4 0	21000	
サンプル15	a — 4	b — 1	6 0	4 0	18500	
サンプル16	a — 5	b — 1	6 0	4 0	20500	
サンプル17	a — 6	b — 1	6 0	4 0	23000	
サンプル18	a — 7	b — 1	6 0	4 0	25500	

[0058] その他のサンプル

サンプル 19 : トリクレジルホスフエート

サンプル20 :塩素化パラフィン (塩素含量40質量%)

サンプル 2 1 :グリセリンモノオレイルエステル

[0059] なお、上記サンプル 1~ 2 1 の中で本発明品はサンプル 1、 2 、 5 、 7 、 8 、 9 、 1 1 および 1 2 であり、他のサンプルは比較品となる。

[0060] <摩擦試験>

上記のサンプル 1~2 1を、下記の基油に5 質量% (添加量は固形物換算)になるように加熱溶解させ、シェル式高速4 球試験機を用いて摩擦係数を測定した。具体的な試験方法は、回転数300 rmp、荷重10 kgf、40℃の条件で摩擦係数を測定した。なお、サンプル4、17及び18を添加した基油は加熱することで均一溶液となり、室温に戻すと不溶物が析出したが、これらは均一状態のときにサンプリングしてそのまま試験に用いている。また、サンプル6、15及び16は、基油を100℃まで加熱しても溶解しなかったので試験を実施していない。

[0061] 基油 1 :動粘度 4 . 2 4 m m²/ S (100℃)、19.65 m m²/ S (40 ℃)、粘度指数 = 126の鉱物油

基油 2 :動粘度 4 . 0 m m²/ S (1 0 0 $^{\circ}$) 、 1 8 . 4 m m²/ S (4 0 $^{\circ}$) 、 粘度指数 = 1 1 9 の合成油 (ポリ $^{\alpha}$ オレフィン)

[0062] <極圧試験>

上記のサンプル 1~2 1を、摩擦試験で使用したのと同じ基油に1質量%(添加量は固形物換算)になるように加熱溶解させて試験溶液を作成し、SRV試験機(SRV TYPEIII 0 pt i mol社製)を使用してテストピースの磨耗痕径を測定した。試験条件は、試験溶液 1 m l を載せた平面状のテストピースの上に、球状のテストピースを載せ、荷重100N、振幅1mm、振動数50Hzで60分間往復振動させた後、球状のテストピースについた磨耗痕の直径を測定した。なお、サンプル4、17及び18を添加した基油は加熱することで均一溶液となり、室温に戻すと不溶物が析出したが、これらは均一状態のときにサンプリングしてそのまま試験に用いてい

る。また、サンプル 6 、 1 5 及び 1 6 は、基油 e 1 0 0 e まで加熱 しても溶解 しなかったので試験 e を実施 していない。

[0063] [表2]

表 2 :試験結果

		使用サンプル	基油	摩擦試験 (摩擦係数)	極圧試験 (磨耗痕径:mm)
実	1	サンプル 1	基油 1	0.11	0.41
	2	サンプル 2	基油 1	0.11	0.43
	3	サンプル 5	基油 1	0.12	0.45
	4	サンプル7	基油 1	0.13	0.41
施	5	サンプル 8	基油 1	0.12	0.45
例	6	サンプル 9	基油1	0.12	0.46
נילו	7	サンプル11	基油 1	0.11	0.44
	8	サンプル12	基油 1	0.12	0.47
	9	サンプル 1	基油 2	0.11	0.42
	10	サンプル 2	基油 2	0.12	0.45
	1	サンプル 3	基油 1	0.17	0.45
	2	サンプル 4	基油1	0.18	0.47
	3	サンプル 6	基油 1		
	4	サンプル10	基油 1	0.17	0.58
	5	サンプル13	基油 1	0.16	0.62
	6	サンプル14	基油 1	0.16	0.50
比	7	サンプル15	基油 1		
較	8	サンプル16	基油 1	_	
例	9	サンプル17	基油 1	0.17	0.63
17:1	1 0	サンプル18	基油 1	0.16	0.65
	1 1	サンプル19	基油 1	0.18	0.46
	1 2	サンプル20	基油 1	0.23	0.72
	1 3	サンプル21	基油1	0.12	0.67
	1 4	サンプル 3	基油 2	0.18	0.47
	1 5		基油 1	0. 21	0.63
	1 6		基油 2	0.23	0.65

*比較例15は基油1のみ、比較例16は基油2のみの試験結果

[0064] 摩擦係数は少なくとも0. 15より低くならないと低摩擦とはいえないが、分子量が40000を超える重合体は、本願に使用できるモノマーで製造されたものであっても摩擦係数は0. 15を下回らない。一方、メタクリル系の重合体は極圧試験の結果で基油の摩耗痕が0. 63mm、比較例5は0. 62mm、比較例9は0. 63mm、比較例10は0. 65mmであることから、メタクリル系の重合体は極圧性能がほとんどないか、逆に悪化させてしまうことが確認できる。

請求の範囲

[請求項1] 下記の一般式 (1) で表されるアルキルァクリレート (a) 及び下記の一般式 (2) で表されるヒドロキシアルキルァクリレート (b) を必須の構成単量体とし、 (a) と (b) の構成比が (a) / (b) = 50/50~90/10(モル比)であり、重量平均分子量が200~4000未満である共重合体 (A) からなることを特徴とする潤滑油用摩擦摩耗低減剤。

[化5]

(式中、 R¹は炭素数 10~ 18のアルキル基を表す。)

[化6]

CH=CH
$$|$$
C— 0— $|$
0
(2)

(式中、 R²は炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基を表す。)

- [請求項2] 前記共重合体 (A) がアルキルァクリレート (a) およびヒドロキシアルキルァクリレート (b) からなる共重合体である、請求項 1 に記載の潤滑油用摩擦摩耗低減剤。
- [請求項3] アルキルァクリレート(a)のR¹が炭素数 10~ 14のアルキル 基であることを特徴とする請求項 1または 2 に記載の潤滑油用摩擦摩 耗低減剤。
- [請求項4] 基油と請求項 1 または 2 に記載の潤滑油用摩擦摩耗低減剤とを含有する潤滑油組成物であって、潤滑油組成物全量に対して該潤滑油用摩擦摩耗低減剤を 0 . 1~50質量%含有することを特徴とする潤滑油組成物。
- [請求項5] 基油と請求項3に記載の潤滑油用摩擦摩耗低減剤とを含有する潤滑油組成物であって、潤滑油組成物全量に対して該潤滑油用摩擦摩耗低

減剤を0. 1~50質量%含有することを特徴とする潤滑油組成物_c

International application No.

PCT / JP2 012/082225

A . CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER S e e extra sheet According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED C10N4 0/04, C10N4 0/08, C10N4 0/12, C10N4 0/16, C10N4 0/20, C10N4 0/25, C10N4 0/30, C10N5 0/10 searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Shinan Jitsuyo Shinan Koho 1922-1 996 Jitsuyo Toroku Koho 1996-2013 Kokai Jitsuvo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuvo Shinan Koho 1994-2013 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) (JDream II) JSTPlus C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category* Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. MORI TA et al., "Hakumaku 1-5 Α Mamoru Junkat Oke ru Kanno ki Donyugata Polyal kylacryl n o Sendan Kyodo ", The Japan Petroleum Tenkavu Nenkai Shuki Tai kai Koen Yoshi shu , I nstitute Dai 4 0 Kai Seki y u Sekiyu Kagaku Toronkai 2011 (25.01.2011), page 159 (Kobe), 25 January JP 2012-041407 A (ADEKA Corp .), P,A 1 - 5 2012 (01.03.2012), 0 1 March 1 to 4; paragraphs [0009] to [0020], [0041] to [0044], [0047], (parti cularl y, table 2, sample 1 6 ; comparative example & WO 2012/023544 AI $oxed{X}$ Further documents are listed in the continuation of Box C . [__] See patent family annex. Special categories of cited documents later document published after the international "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying Hie invention "F" document of particular relevance; the claimed invention cannot ble earlier application or patent but published on or after the international filing date considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone document which may throw doubts on priority ciaim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other document of particular relevance; the claimed invention cannot be special reason (as specified) considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, suet combination document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family Date of mailing of the international search report Date of the actual completion of the international search 2 1 January, 2013 (21.01.13) 2 9 January , 2 0 1 3 (2 9 . 0 1 . 1 3) Name and mailing address of the ISA/ Authorized officer Japane s e Patent Offi ce Facsimile No. Telephone No.

PCT / JP2 012 / 082225

C (Continuation)	. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-522176 A (Rohmax Additive s GmbH), 28 September 2006 (28.09.2006), claims 1 to 17; paragraphs [0047] to [0053], [0060] to [0063], [0079] to [0084], [0090], [0135], [0138] to [0139]; exampl es 2, 6 & US 2006/0189490 A1 & EP 1608726 AI & WO 2004/087850 AI & DE 10314776 AI & KR 10-2005-0108421 A & CN 1977035 A	15
А	JP 2009-007562 A (Sanyo Chemi cal Industrie s, Ltd .), 15 January 2009 (15.01.2009), claims 1 to 7; paragraphs [0006], [0009], [0017] to [0019], [0038] to [0039], [0058] to [0059], [0068] to [0069]; preparat ion example 2 (Family: none)	15
А	JP 2001-049284 A (Sanyo Chemi cal Industrie s, Ltd .), 20 February 2001 (20.02.2001), claims 1 to 4; paragraphs [0007] to [0008], [0012], [0029] to [0030]; exampl es 5 to 8 (Family: none)	15
A	JP 2010-535870 A (Evoni k Rohmax Addit ives GmbH), 25 November 2010 (25.11.2010), claims 1 to 22; paragraphs [0047] to [0050], [0060] to [0061], [0073], [0080] & US 2011/0237473 AI & EP 2176390 A2 & WO 2009/019065 A2 & DE 102007036856 AI & KR 10-2010-0042274 A & CN 101815779 A	15
А	JP 2008-133440 A (Showa Shell Sekiyu Kabushiki Kaisha), 12 June 2008 (12.06.2008), claims 1 to 11; paragraphs [0019] to [0027], [0035], [0051] & US 2010/0093576 A1 & EP 2066773 A2 & wo 2008/053033 A2 & CN 101535455 A	15
А	JP 02-169694 A (Sumi tomo Metal Indust ries, Ltd .), 29 June 1990 (29.06.1990), claim 1; page 2, lower right column, line 9 to page 3, upper left column, line 3 (Family: none)	15
А	JP 2011-079871 A (Kao Corp.), 21 April 2011 (21.04.2011), claims 1 to 8; paragraphs [0011] to [0016] (Family: none)	15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/082225

```
Conti nuation of A. CLAS SI FI CATION OF _SUB JECT _MATTER
  (Inte rnationa_I Patent Classificati on (IPC))
CI~0M1~45/2~4~(2006.01)i, CI~0M1~69/0~4~(2006.01)i, CI~0N20/0~4~(2006.01)n,
C10N3 0/0 6 (2006.01) n, C10N4 0/0 0 (2006.01) n, C1 0N4 0/02 (2006.01) n,
C10N4 0/0 \frac{4}{2} (2006.01) n, C10N4 0/0 8 (2006.01) n, CI 0N4 0/1 2 (2006.01) n,
C10N4 0/1 6(2006.01)n, C10N4 0/20 (2006.01)n, C1 \stackrel{\text{d}}{=} 40/25 (2006.01)n,
Patent Classification
             (According to International
                                                            (IPC) or to both national
            classification
                           and IPC)
```

国際調査報告

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

IntCI. 特別ページ参照

B. 一調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

IntCl. C10M145/14, C10M169/04, C10N20/04, C10N30/06, C10N40/00, C10N40/02, C10N40/04, C10N40/08, C10N40/12, C10N40/16, C10N40/20, C10N40/25, C10N40/30, C10N50/10

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
 1 9 2 2 — 1 9 9 6 年

 日本国公開実用新案公報
 1 9 7 1 — 2 0 1 3 年

 日本国実用新案登録公報
 1 9 9 6 — 2 0 1 3 年

 日本国登録実用新案公報
 1 9 9 4 — 2 0 1 3 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)

JSTPlus (JDreaml I)

【C. 関連すると認められる文献

9 . P1/LE / 9								
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	森田守 他,薄膜潤滑下における官能基導入型ポリァルキルアタリレート添加油のせん断挙動,石油学会 年会・秋季大会講演要旨集第 40 回石油 '石油化学討論会 (神戸), 2011.01.25, 159 頁	1-5						
Р,А	JP 2012-04 1407 A (株式会社 ADEKA) 2012.03.01, 請求項 1-4, [0009] - [0020] , [0041] - [0044] , [0047] , (特に、表 2 のサンプル 16 ,比較例 9) & 10 2012/023544 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
- 「IA」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
- IE 」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
- ⑤ 」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)
- □ 」 □頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- IP」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- け 」国際出願 日又は優先 日後に公表 された文献であつて 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
- ♀」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

 $2\ 1\ .\ 0\ 1\ .\ 2\ 0\ 1\ 3$

国際調査報告の発送日

 $2\ 9\ .\ \ 0\ 1\ .\ \ 2\ 0\ 1\ 3$

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)

4 V | 5 2 8 1

藤代 亮

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

国際調査報告

c (続き).	関連すると認められる文献	
引用文献の カテゴリーぉ	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 2006-522176 A (ローマックス アディティヴス ゲ _{ゼ ル} シャフトミットベシュレンクテル ハフッング) 2006. 09. 28 , 請求項 1-17, [0047] -[0053] , [0060]- [0063] , [0079] - [0084] , [0090] , [0135] , [0138] —[0139] ,実施例 2, 6 & US 2006/0189490 AI & EP 1608726 AI & wo 2004/087850 AI & DE 10314776 AI & KR 10-2005-0108421 A & CN 1977035 A	1-5
А	JP 2009-007562 A (三洋化成工業株式会社)2009.01.15, 請求項 1-7, [0006], [0009], [0017] - [0019], [0038] - [0039], [0058] - [0059], [0068] - [0069] '製造例2 (フアミリーなし)	1-5
А	JP 2001-049284 A (三洋化成工業株式会社)2001. 02. 20, 請求項 1-4, [0007] - [0008] , [0012] , [0029] -[0030] , 実施例 5-8 (フアミリーなし)	1-5
А	JP 2010-535870 A (エボユック ローマックス アディティヴス ゲゼルシャフト ミットベシュレンクテル ハフッング) 2010. 11. 25、 電球項 1-22、[0047] -[0050] 、[0060] - [0061] 、[0073] 、[0080] & US 2011/0237473 AI & EP 2176390 A2 & wo 2009/019065 A2 & DE 102007036856 AI & KR 10-2010-0042274 A & CN 101815779 A	1-5
А	JP 2008-133440 A (昭和シェル石油株式会社) 2008. 06. 12, 請求項 1-11,[0019] -[0027] ,[0035] ,[0051] & US 2010/0093576 AI & EP 2066773 A2 & wo 2008/053033 A2 & CN 101535455 A	1-5
А	JP 02-169694 A (住友金属工業株式会社)1990. 06. 29, 請求項 1,2 頁右下欄 9 行 - 3 頁左上欄 3 行 (フアミリーな し)	1-5
А	JP 2011-079871 A (花王株式会社) 2011.04.21, 請求項 1-8, [0011] -[0016] (ファミリーなし)	1-5

									
発明の属する分!									
C10M145/14 (2	2006. 01) i,	C10M169/04	1 (2006	3. 01) i	,CIO漏 /	04 (200	6· 01) n,		
							01) n , C10N40/04	(2006	01) n
							01) n , C10N40/20	(2006.	01) n,
C10N40/25 (20	006. 01) n,	C10N40/30 ((2006.	01) n,	C10N50/10	(2006.	01) n		