

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5835530号
(P5835530)

(45) 発行日 平成27年12月24日 (2015. 12. 24)

(24) 登録日 平成27年11月13日 (2015. 11. 13)

(51) Int. Cl.		F I
C O 7 C 319/24	(2006. 01)	C O 7 C 319/24
C O 7 C 321/14	(2006. 01)	C O 7 C 321/14
C O 7 C 319/28	(2006. 01)	C O 7 C 319/28

請求項の数 8 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2015-518211 (P2015-518211)	(73) 特許権者	000002886
(86) (22) 出願日	平成26年5月15日 (2014. 5. 15)		D I C株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2014/062935		東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(87) 国際公開番号	W02014/188948	(74) 代理人	100124970
(87) 国際公開日	平成26年11月27日 (2014. 11. 27)		弁理士 河野 通洋
審査請求日	平成27年6月17日 (2015. 6. 17)	(72) 発明者	射場 孝文
(31) 優先権主張番号	特願2013-106095 (P2013-106095)		日本国千葉県市原市八幡海岸通12番地
(32) 優先日	平成25年5月20日 (2013. 5. 20)		D I C株式会社 千葉工場内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	坂田 浩
早期審査対象出願			日本国千葉県市原市八幡海岸通12番地
			D I C株式会社 千葉工場内
		審査官	品川 陽子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジアルキルポリスルフィド、ジアルキルポリスルフィドの製造方法、極圧添加剤及び潤滑流体組成物。

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

末端が線状の1-オレフィン化合物(a)と硫黄とを硫化水素の存在下で60~130で反応させた後、反応系を160~200で、5~48時間保持してジアルキルポリスルフィド(A)を得る第一工程と、前記ジアルキルポリスルフィド化合物(A)とアルカリ金属の硫化物とを反応させて、該ポリジアルキルポリスルフィド(A)中の硫黄原子数を減少させる第二工程とを含むことを特徴とするジアルキルポリスルフィドの製造方法。

【請求項2】

前記末端が線状の1-オレフィン化合物(a)が、炭素原子数6~22のオレフィン化合物である請求項1記載のジアルキルポリスルフィドの製造方法。

【請求項3】

前記第一工程を塩基性溶媒の存在下で行う請求項1記載のジアルキルポリスルフィドの製造方法。

【請求項4】

前記第二工程をアルコール溶媒の存在下で行う請求項1記載のジアルキルポリスルフィドの製造方法。

【請求項5】

前記アルカリ金属の硫化物が硫化ナトリウムである請求項1記載のジアルキルポリスルフィドの製造方法。

【請求項6】

前記第二工程を塩基性化合物の存在下で行う請求項 4 記載のジアルキルポリスルフィドの製造方法。

【請求項 7】

前記塩基性化合物が水酸化ナトリウムである請求項 6 記載のジアルキルポリスルフィドの製造方法。

【請求項 8】

前記第二工程をアルカリ金属の水硫化物の存在下で行う請求項 4 記載のジアルキルポリスルフィドの製造方法。

【請求項 9】

末端が線状の 1 - オレフィン化合物 (a) と硫黄とを硫化水素の存在下で 6 0 ~ 1 3 0 で反応させた後、反応系を 1 6 0 ~ 2 0 0 で、5 ~ 4 8 時間保持してジアルキルポリスルフィド (A) を得る第一工程と、前記ジアルキルポリスルフィド化合物 (A) とアルカリ金属の硫化物とを反応させて、該ポリジアルキルスルフィド (A) 中の硫黄原子数を減少させる第二工程とを含むことを特徴とする極圧添加剤の製造方法。

10

【請求項 1 0】

末端が線状の 1 - オレフィン化合物 (a) と硫黄とを硫化水素の存在下で 6 0 ~ 1 3 0 で反応させた後、反応系を 1 6 0 ~ 2 0 0 で、5 ~ 4 8 時間保持してジアルキルポリスルフィド (A) を得る第一工程と、前記ジアルキルポリスルフィド化合物 (A) とアルカリ金属の硫化物とを反応させて、該ポリジアルキルスルフィド (A) 中の硫黄原子数を減少させる第二工程とを含む工程でジアルキルポリスルフィドを得る工程と、該ジアルキルポリスルフィドと基油とを混合する工程とを含むことを特徴とする潤滑流体組成物の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、幅広い添加量で潤滑油に添加でき、しかも、金属表面に効果的に金属硫化物の被膜を形成でき、且つ、金属表面の腐食も起こしにくい極圧添加剤として好適に使用できるジアルキルポリスルフィドと、該ジアルキルポリスルフィドの製造方法に関する、また、該ジアルキルポリスルフィドを含む極圧添加剤とこれを含む潤滑流体組成物に関する。

30

【背景技術】

【0 0 0 2】

従来から切削油、塑性加工油、ギア油、摺動面油、グリースなどの潤滑流体組成物には、金属同士の摩擦、磨耗減少や焼き付きを防止するために極圧添加剤が使用されている。極圧添加剤としては、例えば、塩素化パラフィン、塩素化脂肪酸エステルなどの含塩素有機化合物類：硫化油脂類、硫化オレフィン類を含むジアルキルポリスルフィドなどの含硫黄有機化合物類等が挙げられ、中でも極圧添加剤の硫黄含有量を高くすることが出来る上、基油への溶解性が高く、より多くの硫黄分を基油に添加できるとの理由からジアルキルポリスルフィドが広く用いられている。

【0 0 0 3】

40

ジアルキルスルフィドとしては、例えば、ジアルキルモノスルフィドや、ジアルキルジスルフィド、ジアルキルトリスルフィド、ジアルキルテトラスルフィド等のジアルキルポリスルフィド等が挙げられる。このようなジアルキルポリスルフィドとしては、例えば、炭素原子数 4 ~ 2 2 の非分岐状のアルキル基を有するジアルキルポリスルフィドが知られている（例えば、特許文献 1 参照。）。特許文献 1 によると、該ジアルキルポリスルフィドは触媒の存在下に炭素原子数 4 ~ 2 2 の末端が非分岐状のオレフィンと硫黄と硫化水素とを反応させることにより得られ、得られるジアルキルポリスルフィドは、硫黄原子を 1 ~ 6 個程度有するジアルキルポリスルフィドの混合物であり、通常は、この得られた混合物の状態で使用される。

【0 0 0 4】

50

一般に、ジアルキルポリスルフィドの中でも、ジアルキルモノスルフィドは金属との反応性が悪く、効率よく金属硫化物の被膜を金属表面に形成することが出来ない。その為、ジアルキルモノスルフィドを多く含むジアルキルポリスルフィドの混合物の場合、金属硫化物の被膜を形成する為には潤滑流体に大量に添加する必要がある。その一方で、ジアルキルポリスルフィドの中でも、ジアルキルテトラスルフィドなど、硫黄原子を多く含むジアルキルポリスルフィドは、金属との反応性は良好で、効率よく金属硫化物の被膜を作ることができる。しかしながら、硫黄原子を多く含むジアルキルポリスルフィドはその高反応性ゆえに、添加量を多くすると金属表面を腐食してしまう。従って、ジアルキルモノスルフィドとジアルキルテトラスルフィドを共に高濃度で含む混合物の場合、潤滑流体に添加できる添加量は、効率よく金属硫化物の被膜を作りつつ、腐食も起こらない狭い範囲に限定されてしまう。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平11-071343号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明が解決しようとする課題は、幅広い添加量で潤滑流体に添加でき、しかも、金属表面に効果的に金属硫化物の被膜を形成し、且つ、金属表面の腐食を起こしにくい極圧添加剤として好適に使用できるジアルキルポリスルフィドと、該ジアルキルポリスルフィドの製造方法を提供することにある。また、該ジアルキルポリスルフィドを含む極圧添加剤とこれを含む潤滑流体組成物を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者等は上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定のジアルキル基を有するジアルキルポリスルフィドの混合物において、ジアルキルジスルフィドとジアルキルトリスルフィドの含有率が特定範囲にあるジアルキルポリスルフィドが、種々の添加量で潤滑油に添加しても効果的に金属表面に金属硫化物の被膜を形成でき、且つ、金属表面の腐食を起こしにくく、極圧添加剤として好適に用いることができること等を見出し、本発明を完成するに至った。

30

【0010】

即ち、本発明は、末端が線状の1-オレフィン化合物(a)と硫黄とを硫化水素の存在下で60~130で反応させた後、反応系を160~200で、5~48時間保持してジアルキルポリスルフィド(A)を得る第一工程と、前記ジアルキルポリスルフィド化合物(A)とアルカリ金属の硫化物とを反応させて、該ポリジアルキルスルフィド(A)中の硫黄原子数を減少させる第二工程とを含むことを特徴とするジアルキルポリスルフィドの製造方法を提供するものである。

【0011】

また、本発明は、前記ジアルキルポリスルフィドを含有することを特徴とする極圧添加剤を提供するものである。

40

【0012】

更に、本発明は、前記極圧添加剤を含有することを特徴とする潤滑流体組成物を提供するものである。

【発明の効果】

【0013】

本発明のジアルキルポリスルフィドは、多量に潤滑流体に添加しても金属表面の腐食を起こしにくく、また、少量の添加でも効果的に金属硫化物の被膜を金属表面に形成する事ができ、幅広い添加量で使用できる高性能の極圧添加剤として有効である。また、本発明の製造方法により効率的に、本発明のジアルキルポリスルフィドを提供することができる

50

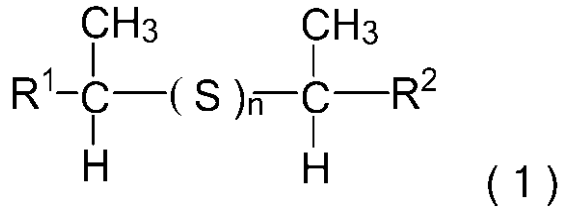
。【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明のポリジアルキルスルフィドは、下記一般式(1)

【0015】

【化2】



10

(式中R¹、R²はそれぞれアルキル基を表す。nは1~6の整数である。)で表され、該一般式(1)中のnが2である化合物の含有率と一般式(1)中のnが3である化合物の含有率の合計が、一般式(1)で表される化合物の全量に対して80~100質量%であることを特徴とする。

【0016】

本発明のポリジアルキルスルフィドは、前記一般式(1)においてnが2である化合物の含有率と一般式(1)中のnが3である化合物の含有率との合計が、一般式(1)で表される化合物の全量に対して80~100質量%である。該含有率が80質量%よりも少ないと、金属との反応性の低いジアルキルモノスルフィドとなる、或いは金属表面の腐食性が高いジアルキルテトラスルフィドの含有率が高くなることから好ましくない。該含有率は、幅広い添加量で使用でき、金属表面の腐食を起こしにくく、また、少量の添加でも効果的に金属硫化物の被膜を金属表面に形成でき、しかも、容易に得られることから85~100質量%が好ましく、85~95質量%がより好ましく、90~95質量%が更に好ましい。

20

【0017】

前記一般式(1)において、R¹、R²としては、例えば、直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基等が挙げられる。前記直鎖状アルキル基としては、例えば、n-ブタン、n-ペンタン、n-オクタン、n-デカン、n-ドデカン、n-ヘキサシデカン、n-オクタシデカン或いはその混合物等が挙げられる。また、前記分岐状アルキル基としては、例えば、3-メチルペンタン、4-メチルヘプタン、5-メチルウンデカン、3,6-ジメチルヘキサシデカン等が挙げられる。

30

【0018】

前記一般式(1)中のR¹、R²の中でも、高硫黄含有量を維持でき良好に金属硫化物を金属表面上に形成できること、臭気原因となる低分子量メルカプタン類が少なくなることから炭素原子数4~20の直鎖状アルキル基が好ましく、炭素原子数6~18の直鎖状アルキル基がより好ましく、6~12の直鎖状アルキル基が更に好ましい。

【0019】

本発明のジアルキルポリスルフィド中の活性硫黄の量は、総硫黄量を基準として0.1~30質量%が、金属表面に効果的に金属硫化物の被膜を形成し、且つ、金属表面の腐食を起こしにくいジアルキルポリスルフィドが得られることから好ましく、総硫黄量を基準として0.5~20質量%がより好ましい。ここで、本発明において活性硫黄の量は、ASTM-D1662に定められる方法にて求めた値である。

40

【0020】

また、本発明のジアルキルポリスルフィドの50%熱分解温度は、例えば、200~300である。この熱分解温度は、前記一般式(1)におけるR¹、R²のアルキル基の鎖長が長くなるほど上昇する。従って、異なるアルキル基の鎖長を有するジアルキルポリスルフィドを混合することにより、所望に応じた熱分解温度を有するジアルキルポリスルフィド(混合物)を得ることができる。

50

【 0 0 2 1 】

本発明のジアルキルポリスルフィドは、例えば、下記の工程を含む本発明の製造方法により、好適に得ることができる。

第一工程：末端が線状の 1 - オレフィン化合物 (a) と硫黄とを硫化水素の存在下で反応させてジアルキルポリスルフィド (A) を得る工程。

第二工程：前記ジアルキルポリスルフィド化合物 (A) と、アルカリ金属の硫化物とを反応させて、該ポリジアルキルポリスルフィド (A) 中の硫黄原子数を減少させる工程。

以下、各工程について、詳細に説明する。

【 0 0 2 2 】

前記第一工程で用いるオレフィン化合物 (a) は、末端が線状の 1 - オレフィンである。オレフィン化合物 (a) としては、例えば、直鎖状の 1 - オレフィンや末端以外に分岐構造を有する分岐状の 1 - オレフィン等が挙げられる。前記直鎖状の 1 - オレフィンとしては、例えば、例えば、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - オクテン、1 - デセン、1 - ドデセン、1 - テトラデセン、1 - ヘキサデセン、1 - オクタデセン、1 - エイコセン或いはその混合物等が挙げられる。

10

【 0 0 2 3 】

前記末端以外に分岐構造を有する分岐状の 1 - オレフィンとしては、例えば、3 - メチルペンテン、4 - メチルヘブテン、5 - メチルウンデセン、3, 6 - ジメチルヘキサデセン或いはその混合物等が挙げられる。

【 0 0 2 4 】

本発明で用いるオレフィン化合物 (a) の中でも、工業的に入手が容易で、硫黄との反応が容易に進行するとの理由から直鎖状の 1 - オレフィンが好ましい。直鎖状の 1 - オレフィンの中でも、流動点が低く、常温で液体状態を維持できるとの理由から炭素原子数 6 ~ 22 のオレフィン化合物が好ましく、炭素原子数 8 ~ 20 のオレフィン化合物がより好ましく、炭素原子数 8 ~ 14 のオレフィン化合物が更に好ましい。

20

【 0 0 2 5 】

前記硫黄としては、特に限定されるものではなく、例えば、小塊状、フレーク状、粉末状の固形状態であっても、熔融状態 (液体) であっても良い。中でも、大スケールでの製造での仕込み作業が容易であるとの理由から熔融状態の硫黄が好ましい。

【 0 0 2 6 】

前記硫化水素 (a 3) としても、特に限定されるものではないが、純度が高い本発明のジアルキルポリスルフィドが得られる点から、純度 99 モル % 以上のものを用いることが好ましい。

30

【 0 0 2 7 】

前記第一工程においては、効率よく容易にジアルキルポリスルフィド (A) が得られることから、オレフィン化合物 (a) と硫黄を硫化水素の存在下で反応させる際は、塩基性化合物 (塩基性触媒) の存在下で反応させることが好ましい。前記塩基性触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物；脂肪族アミン、芳香族アミン等のアミン系化合物のいずれでも良い。例えば、アミン系化合物の例としてはブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、およびそれらの各種異性体、オクチルアミン、ジオクチルアミン、およびそれらの各種異性体、ドデシルアミン、テトラデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、およびそれらの各種異性体、メチレンジアミン、エチレンジアミン、1, 2 - ジアミノプロパン、1, 3 - ジアミノプロパン、1, 4 - ジアミノブタン、1, 5 - ジアミノペンタン、1, 6 - ジアミノヘキサン、1, 7 - ジアミノヘブタン、1, 8 - ジアミノオクタン、1, 9 - ジアミノノナン、1, 10 - ジアミノデカン等、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレントトラミン、トリプロピレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、テトラプロピレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ノナエチレンジカミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン等、テトラ (アミノメチル) メタン、テトラキス (2 - アミノエチルアミノメチル) メタン、1, 3 - ビス (2' - アミノエチルアミ

40

50

ノ) プロパン、トリエチレン - ビス(トリメチレン)ヘキサミン、ビス(3 - アミノエチル)アミン、ビスヘキサメチレントリアミン等、1, 4 - シクロヘキサンジアミン、4, 4' - メチレンビスシクロヘキシルアミン、4, 4' - イソプロピリデンビスシクロヘキシルアミン、ノルボルナジアミン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、イソホロンジアミン、メンセンジアミン等、ビス(アミノアルキル)ベンゼン、ビス(アミノアルキル)ナフタレン、ビス(シアノエチル)ジエチレントリアミン、o - キシリレンジアミン、m - キシリレンジアミン、p - キシリレンジアミン、フェニレンジアミン、ナフチレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジエチルフェニルメタン、2, 2 - ビス(4 - アミノフェニル)プロパン、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、2, 2' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、2, 4' - ジアミノビフェニル、2, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノビフェニル、3, 3' - ジメトキシ - 4, 4' - ジアミノビフェニル、ビス(アミノメチル)ナフタレン、ビス(アミノエチル)ナフタレン等、N - メチルピペラジン、モルホリン、1, 4 - ビス - (8 - アミノプロピル) - ピペラジン、ピペラジン - 1, 4 - ジアザシクロヘプタン、1 - (2' - アミノエチルピペラジン)、1 - [2' - (2'' - アミノエチルアミノ)エチル]ピペラジン、1, 11 - ジアザシクロエイコサン、1, 15 - ジアザシクロオクタコサン等が挙げられ、これらは単独でも2種以上の混合物としても使用することができる。

10

【0028】

20

前記塩基性触媒の中でも、ジアルキルポリスルフィド(A)の収率が高く、反応後に蒸留や通気などの簡便な手法で反応系から分離除去が可能なことから、アルカリ金属水酸化物が好ましく、中でも水酸化ナトリウムがより好ましい。

【0029】

前記塩基性触媒の使用量としては、所望とする反応速度によって適宜選択するものであるが、反応性を悪化させない範囲においてより少量であることが好ましく、オレフィン化合物(a)と硫黄との合計質量に対して0.05~1.0質量%が好ましく、0.1~0.5質量%がより好ましい。

【0030】

前記第一工程は、得られるジアルキルポリスルフィド(A)中の硫黄鎖を短くでき、本発明のジアルキルポリスルフィドを効率よく製造することができることから塩基性溶媒の存在下で行うことが好ましい。前記塩基性溶媒としては、例えば、環状アミド類、直鎖状アミド類、アミン類等が挙げられる。

30

【0031】

前記環状アミド類としては、例えば、N - メチルピロリドン、N - エチルピロリドン、N, N - ジメチルプロピレン尿素、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン等が挙げられる。前記直鎖状アミド類としては、例えば、N, N - ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジエチルホルムアミド、テトラメチル尿素等が挙げられる。前記アミン類としては、例えば、トリエチルアミン、ピリジン、トリブチルアミン等が挙げられる。

【0032】

塩基性溶媒の中でも、環状アミド類が好ましく、中でもN - メチルピロリドンがより好ましい。

40

【0033】

第一工程で塩基性溶媒を使用する際の使用量は、オレフィン化合物(a)に対して0.5~10質量%が好ましく、1~5質量%がより好ましい。

【0034】

前記第一工程において、オレフィン化合物(a)と硫黄の使用割合としては、オレフィン(a)1モルあたり硫黄0.5~2モルが、ジアルキルポリスルフィド(A)中のテトラスルフィド以上のポリスルフィドの含有率を下げられることから好ましく、0.7~1.8モルがより好ましい。

50

【 0 0 3 5 】

また、前記第一工程において、オレフィン化合物 (a) と硫化水素の使用割合としては、オレフィン (a) 1 モルあたり硫化水素 0 . 3 ~ 0 . 8 モルが、第一工程における反応系中の未反応オレフィン量を少なくできるとの理由から好ましく、0 . 4 ~ 0 . 7 モルがより好ましい。

【 0 0 3 6 】

第一工程において、末端が線状の 1 - オレフィン化合物 (a) と硫黄とを硫化水素の存在下で反応させる際の反応温度としては、例えば、5 0 ~ 1 5 0 であり、好ましくは、6 0 ~ 1 3 0 である。

【 0 0 3 7 】

第一工程において、末端が線状の 1 - オレフィン化合物 (a) と硫黄とを硫化水素の存在下で反応させた後、高温で反応系を保持する事により効果的にジアルキルモノスルフィドの量を減少させることが出来る。ここで、保持する際の反応系の温度は、1 5 0 ~ 2 5 0 が好ましく、1 6 0 ~ 2 0 0 がより好ましい。保持する時間はジアルキルジスルフィドの含有率を容易に 8 0 % 以上にできることから 1 ~ 7 2 時間が好ましく、5 ~ 4 8 時間がより好ましい。

【 0 0 3 8 】

前記第二工程では、前記第一工程で得られたジアルキルポリスルフィド (A) と、アルカリ金属の硫化物とを反応させて、該ポリジアルキルスルフィド (A) 中の硫黄原子数を減少させる工程である。この工程によりジアルキルポリスルフィド (A) 中の硫黄鎖から硫黄原子数を減少させ、本発明のジアルキルポリスルフィドを得る。

【 0 0 3 9 】

前記アルカリ金属の硫化物としては、例えば、硫化ナトリウム、硫化カリウム、多硫化ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。中でも、ジアルキルポリスルフィド (A) 中の硫黄鎖から硫黄減原子数を減少させる効果が高く、効率よく本発明のジアルキルポリスルフィドを得られることから硫化ナトリウムが好ましい。

【 0 0 4 0 】

第二工程において、アルカリ金属の硫化物の使用量としては、ジアルキルポリスルフィド (A) 中の硫黄鎖から硫黄減原子数を減少させる効果が高いことからジアルキルポリスルフィド (A) 1 0 0 質量部に対して 5 ~ 5 0 質量部が好ましく、1 0 ~ 4 5 質量部がより好ましい。

【 0 0 4 1 】

第二工程を行う際の反応溶媒としては、例えば、アルコール類、環状アミド類、直鎖状アミド類等が挙げられる。前記アルコール類としては、例えば、メタノール、エタノール、n - プロパノール、i s o - プロパノール、n - ブタノール、i s o - ブタノール、s e c - ブタノール、t e r t - ブタノール、n - ペタノール、i s o - ペタノール、2 - メチルブタノール、s e c - ペタノール、t e r t - ペタノール、3 - メトキシブタノール、n - ヘキサノール、2 - メチルペンタノール、s e c - ヘキサノール、2 - エチルブタノール、s e c - ヘプタノール、3 - ヘプタノール、n - オクタノール、2 - エチルヘキサノール、s e c - オクタノール、n - ノニルアルコール、2 , 6 - ジメチル - 4 - ヘプタノール、n - デカノール、s e c - ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、s e c - テトラデシルアルコール、s e c - ヘプタデシルアルコール、フルフリルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3 , 3 , 5 - トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコール等のモノアルコール系溶媒；

【 0 0 4 2 】

エチレングリコール、1 , 2 - プロピレングリコール、1 , 3 - ブチレングリコール、2 , 4 - ペンタンジオール、2 - メチル - 2 , 4 - ペンタンジオール、2 , 5 - ヘキサジオール、2 , 4 - ヘプタンジオール、2 - エチル - 1 , 3 - ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリ

10

20

30

40

50

コール等の多価アルコール系溶媒；

【0043】

エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル等の多価アルコール部分エーテル系溶媒等が挙げられる。

10

【0044】

前記環状アミド類としては、例えば、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、N,N-ジメチルプロピレン尿素、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。

【0045】

前記直鎖状アミド類としては、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジエチルホルムアミド、テトラメチル尿素等が挙げられる。

20

【0046】

前記溶媒の中でもジアルキルポリスルフィド(A)とアルカリ金属の硫化物との反応が迅速に進み、本発明のジアルキルポリスルフィドを効率よく得ることができることからアルコール類が好ましく、中でも、エチレングリコールがより好ましい。

【0047】

前記溶媒は1種類でも良いが、複数を併用しても良い。また、アルカリ金属の硫化物を溶解する他の溶媒、例えば水、アセトン等のケトン系溶媒、ジメチルスルホキサイド等の極性溶媒と併用しても良い。

【0048】

前記溶媒の使用量は、アルカリ金属の硫化物の質量に対して50~300質量%が好ましく、80~250質量%がより好ましい。

30

【0049】

尚、前記第一工程において、溶媒存在下でオレフィン化合物(a)と硫黄とを硫化水素の存在下で反応させてジアルキルポリスルフィド(A)を得た場合、種々の方法、例えば蒸留や水洗等の方法にてジアルキルポリスルフィド(A)を回収し、改めて、第二工程で、適当な溶媒系にて反応を進ませることもできる。

【0050】

第二工程における反応系の温度は、効果的にジスルフィド及びトリスルフィド含有量を上げることができると共に分解等の副反応を抑制するとの理由から40~120が好ましく、50~100がより好ましい。また、反応時間は通常1~36時間であり、より好ましくは5~24時間である。

40

【0051】

第二工程において、反応系に塩基性化合物を含有させることにより、副生成物をアルコール層等の反応溶媒の層に抽出することが好ましい。塩基性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム、及び水酸化アルミニウム等が挙げられる。中でも、アルコール系溶媒への溶解性が高いことから水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。

【0052】

前記塩基性化合物の使用量は、アルコール系溶媒への溶解性を維持するとの理由からジアルキルポリスルフィド(A)100質量部に対して0.5~20質量部が好ましく、1

50

～ 10 質量部がより好ましい。

【 0 0 5 3 】

前記第二工程において、アルカリ金属の硫化物と共に、アルカリ金属の水硫化物を併用することにより反応系に塩基性化合物を含有させる場合と同様に副生成物をアルコール層等の反応溶媒の層に抽出することができる。アルカリ金属の水硫化物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ルビジウムおよび水酸化セシウムなどが挙げられる。なかでも水酸化ナトリウムが好ましく用いられる。これらのアルカリ金属水硫化物は、水和物または水性混合物、水溶液として、あるいは無水物の形で用いることができる。また、アルカリ金属の水硫化物は、塩基性化合物と併用すると更に好ましい。

10

【 0 0 5 4 】

第二工程終了後、常法により分液し固形分を炉別、または揮発分を留出分離することにより、本発明のジアルキルポリスルフィド、即ち、上記一般式(1)中のnが2である化合物の含有率と一般式(1)中のnが3である化合物の含有率の合計が、一般式(1)で表される化合物の全量に対して80～100質量%でジアルキルポリスルフィドを得ることができる。ここで、一般式(1)において、nが種々の異なる化合物の含有率は高速液体クロマトグラフ(以下、「HPLC」と略記する。)測定により得られるチャートのピーク面積により求めることができる。なお、HPLCの測定条件は以下の通りである。

【 0 0 5 5 】

[H P L C 測定条件]

測定装置：株式会社島津製作所製 LC - 0 6 A

カラム：INTERASIL - C 8 4 . 5 μ m 2 5 0 m m × 4 . 6 m m

検出器：UV 2 1 0 n m

溶出液：アセトニトリル / 水 (体積比) = 8 5 / 1 5 、流量 1 m l / m i n

20

【 0 0 5 6 】

本発明の極圧添加剤は、本発明のジアルキルポリスルフィドを含有することを特徴とする。本発明の極圧添加剤は、本発明のジアルキルポリスルフィドのみからなっても良いし、本発明のジアルキルポリスルフィド以外の極圧添加剤として用いることができる他の化合物が含まれていても良い。また、本発明の製造方法において、硫黄、硫化水素、アルカリ金属の硫化物の使用量や、第一工程や第二工程における反応温度、反応時間を種々変更して得られる2種以上の本発明のジアルキルポリスルフィドが混合されていても良い。

30

【 0 0 5 7 】

本発明の潤滑流体組成物は、本発明の極圧添加剤と基油とを含有することを特徴とする。前記基油としては、なんら限定されるものではなく、使用目的や使用条件等に応じて、鉱油や合成油等から適宜選択して用いることができる。前記鉱油としては、例えば、パラフィン系原油、中間系原油、ナフテン系原油を常圧蒸留や常圧蒸留後の残渣を減圧蒸留して得られる留出油、又はこれを溶剤精製、水添精製、脱ロウ処理、白土処理等の精製を行って得られる精製油等が挙げられる。前記合成油としては、例えば、低分子量ポリブテン、低分子量ポリプロピレン、炭素原子数8～14の α -オレフィンオリゴマーおよびこれらの水素化物、トリメチロールプロパンの脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールの脂肪酸エステル等のポリオールエステル、二塩基酸エステル、芳香族ポリカルボン酸エステル、リン酸エステル等のエステル系化合物、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン等のアルキルアロマ系化合物、ポリアルキレングリコール等のポリグリコール油、シリコン油などが挙げられ、これらは単独又は2種以上を適宜併用して用いることができる。

40

【 0 0 5 8 】

本発明の潤滑流体組成物中のジアルキルポリスルフィドと基油との配合割合としては、特に限定されるものではないが、通常基油100質量部に対して、ジアルキルポリスルフィド0.01～50質量部であり、好ましくは0.05～20質量部である。

【 0 0 5 9 】

50

本発明の潤滑流体組成物は、更に粘ちょう剤を含有させることによって、グリースとして用いることも可能である。ここで用いることができる粘ちょう剤としては、例えば、金属石鹼系、複合石鹼系などの石鹼系、又はウレア系などが挙げられる。これらの粘ちょう剤を用いる場合には、予め基油に混合して均一化しておくことが好ましい。

【0060】

前記潤滑流体組成物には、前記ジアルキルポリスルフィドと、前記基油とを用いる以外、なんら制限はなく、例えば、添加剤として、油性剤、耐摩耗剤、極圧剤、その他の防錆剤、腐食防止剤、消泡剤、洗浄分散剤、流動点降下剤、粘度指数向上剤、酸化防止剤、乳化剤、抗乳化剤、カビ防止剤、摩擦調整剤、界面活性剤等の添加剤などを目的とする用途や性能に応じて適宜併用することができる。

10

【0061】

各種添加剤の具体例として次のものを挙げるることができる。油性剤としては長鎖脂肪酸（オレイン酸）など；耐摩耗剤としてはリン酸エステル、金属ジチオホスフェート塩など；極圧剤としては有機硫黄化合物、有機ハロゲン化合物など；その他の防錆剤としてはカルボン酸、アミン、アルコール、エステルなど；腐食防止剤としては窒素化合物（ベンゾトリアゾールなど）、硫黄および窒素を含む化合物（1, 3, 4 - チアジアゾリル - 2, 5 - ビスジアルキルジチオカルバメート）など；消泡剤としてはシリコン油、金属石鹼、脂肪酸エステル、リン酸エステルなど、洗浄分散剤としては中性、塩基性スルフォネートおよびフェネート（金属塩型）、こはく酸イミド、エステルおよびベンジルアミン共重合系ポリマーなど；流動点降下剤としては塩素化パラフィンとナフタレン又はフェノールの縮合物、ポリアルキルアクリレート、およびメタクリレート、ポリブテン、ポリアルキルスチレン、ポリ酢酸ビニルなど；粘度指数向上剤としてはポリメタクリレート、ポリイソブチレン、オレフィン共重合体、ポリアルキルスチレンなど；酸化防止剤としてはアミン、ヒンダードフェノール、チオリン酸亜鉛、トリアルキルフェノール類など；乳化剤としては硫酸、スルホン酸およびリン酸エステル、脂肪酸誘導体、アミン誘導体、第四アンモニウム塩、ポリオキシエチレン系の活性剤など；抗乳化剤としては第四アンモニウム塩、硫酸化油、リン酸エステルなど；カビ防止剤としてはフェノール系化合物、ホルムアルデヒド供与体化合物、サリチルアニリド系化合物などが挙げられる。

20

【0062】

前記潤滑流体組成物は、前記ジアルキルポリオレフィンと前記基油と、必要に応じて配合される粘ちょう剤やその他の添加剤を均一に配合したものであり、その配合方法としては特に限定されるものではなく、この時、均一化のために30～60 に加温することも可能である。

30

【0063】

本発明の潤滑流体組成物の用途としては、特に限定されるものではないが、例えば、潤滑剤組成物として用いることができ、内燃機関や自動変速機、緩衝器、パワーステアリングなどの駆動系機器、ギアなどに用いられる自動車用潤滑油、切削加工、研削加工、塑性加工などの金属加工に用いられる金属加工油、油圧機器や装置などの油圧システムにおける動力伝達、力の制御、緩衝などの作動に用いる動力伝達流体である作動油などとして用いることができる。特に本発明の潤滑流体組成物は、ギア油として用いた際に使用されるギアボックスのシール剤（クロロプレンゴム、ニトリルゴムなど）への膨潤度合いを従来品よりも低減させることができるため、シール剤と接するような用途にも好適に用いることができる。

40

【実施例】

【0064】

以下に本発明を具体的な実施例を挙げてより詳細に説明する。例中、断りのない限り、「部」、「%」は質量基準である。

【0065】

実施例1（ジアルキルポリスルフィドの調製）

加温装置、硫化水素吹き込み管および硫化水素吸収装置を搭載した1リットルのオート

50

クレーブに、1 - デセン 320 g、粉末硫黄 73 g、水酸化カリウム 0.1 g 及びブチルカルビトール 4 g を仕込んだ。オートクレーブを密閉した後、反応容器内を真空ポンプにて - 0.1 MPa 以下まで減圧し真空脱気した。その後、内部温度が 120 になるまで加温した。ここに硫化水素ガス（純度 99.9 モル%）43 g を圧力 6 kg/cm² で 20 時間を要して吹き込み、更に、180 に昇温後 24 時間保持した。その後、40 まで冷却してから、硫化水素吸収装置に接続した弁を開けて圧力を常圧に戻し、吹き込み管から空気を吹き込んで、残留する硫化水素を留去し、粗硫化オレフィンを得た。粗硫化オレフィン 430 g にエチレングリコール 72 g、硫化ナトリウム 73 g 及び水酸化ナトリウム 4 g を加え、60 で 10 時間反応させた。反応後、下層のエチレングリコール層を分液除去し上層部にある淡黄色のジアルキルポリスルフィド（1）を得た。ジアルキルポリスルフィド（1）中の総硫黄含有率、活性硫黄含有率、上記一般式（1）において n が 2 であるジアルキルポリスルフィドと n が 3 であるジアルキルポリスルフィドの合計の含有量及びジアルキルポリスルフィド（1）の熱分解温度を第 1 表に表す。尚、熱分解温度の測定は、下記方法により行った。

10

【0066】

< 熱分解温度の測定方法 >

測定器：株式会社リガク製熱重量分析器

昇温速度：20 /min

【0067】

実施例 2（同上）

1 - デセン 320 g のかわりに 1 - オクテン 249 g を用いた以外は実施例 1 と同様にして本発明のジアルキルポリスルフィド（2）を得た。ジアルキルポリスルフィド（2）中の総硫黄含有率、活性硫黄含有率、上記一般式（1）において n が 2 であるジアルキルポリスルフィドと n が 3 であるジアルキルポリスルフィドの合計の含有量及びジアルキルポリスルフィド（2）の熱分解温度を実施例 1 と同様に測定した。測定結果を第 1 表に表す。

20

【0068】

実施例 3（同上）

1 - デセン 320 g のかわりに 1 - ドデセン 356 g を用いた以外は実施例 1 と同様にして本発明のジアルキルポリスルフィド（3）を得た。ジアルキルポリスルフィド（3）中の総硫黄含有率、活性硫黄含有率、上記一般式（1）において n が 2 であるジアルキルポリスルフィドと n が 3 であるジアルキルポリスルフィドの合計の含有量及びジアルキルポリスルフィド（3）の熱分解温度を実施例 1 と同様に測定した。測定結果を第 1 表に表す。

30

【0069】

実施例 4（同上）

1 - デセン 320 g のかわりに 1 - テトラデセン 409 g を用いた以外は実施例 1 と同様にして本発明のジアルキルポリスルフィド（4）を得た。ジアルキルポリスルフィド（4）中の総硫黄含有率、活性硫黄含有率、上記一般式（1）において n が 2 であるジアルキルポリスルフィドと n が 3 であるジアルキルポリスルフィドの合計の含有量及びジアルキルポリスルフィド（4）の熱分解温度を実施例 1 と同様に測定した。測定結果を第 1 表に表す。

40

【0070】

実施例 5（同上）

1 - デセン 320 g のかわりに出光興産株式会社製のリニアレン 168〔一般式（1）で表される化合物においてアルキル鎖〔R¹-CH(CH₃)-、R²-CH(CH₃)-〕の鎖長が 16 ~ 18 である 1 - オレフィンの混合物〕505 g を用いた以外は実施例 1 と同様にして本発明のジアルキルポリスルフィド（5）を得た。ジアルキルポリスルフィド（5）中の総硫黄含有率、活性硫黄含有率、上記一般式（1）において n が 2 であるジアルキルポリスルフィドと n が 3 であるジアルキルポリスルフィドの合計の含有量及びジアルキル

50

ポリスルフィド(5)の熱分解温度を実施例1と同様に測定した。測定結果を第1表に表す。

【0071】

実施例6(同上)

1-デセン320gと共にN-メチルピロリドン9.1gを使用した以外は実施例1と同様にして本発明のジアルキルポリスルフィド(6)を得た。ジアルキルポリスルフィド(5)中の総硫黄含有率、活性硫黄含有率、上記一般式(1)においてnが2であるジアルキルポリスルフィドとnが3であるジアルキルポリスルフィドの合計の含有量及びジアルキルポリスルフィド(6)の熱分解温度を実施例1と同様に測定した。測定結果を第1表に表す。

【0072】

【表1】

第1表

実施例	1	2	3	4	5	6
ジアルキルポリスルフィド	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
使用した1-オレフィン	1-デセン	1-オクテン	1-ドデセン	1-ヘキサデセン	(※1)	1-デセン
一般式(1)におけるnが2と3に相当する化合物の含有率(%)	87	89	89	87	87	91
総硫黄含有率(%)	23	28	21	14	12	21
活性硫黄含有率(%)	5	5	6	2	1	3
熱分解温度(50%、°C)	272	252	281	287	303	274

【0073】

第1表の脚注

(1)：出光興産製のリニアレン168〔一般式(1)で表される化合物においてアルキル鎖($R^1 - CH(CH_3) -$ 、 $R^2 - CH(CH_3) -$)の鎖長が16~18である1-オレフィンの混合物〕

【0074】

比較例1

加温装置、硫化水素吹き込み管および硫化水素吸収装置を搭載した1リットルのオートクレーブに、1-デセン320g、粉末硫黄73g、水酸化カリウム0.1g及びブチルカルビトール4gを仕込んだ。オートクレーブを密閉した後、反応容器内を真空ポンプにて-0.1MPa以下まで減圧し真空脱気した。その後、内部温度が120になるまで加温した。ここに硫化水素ガス(純度99.9モル%)43gを圧力6kg/cm²で20時間を要して吹き込み、更に、180に昇温後24時間保持した。その後、40まで冷却してから、硫化水素吸収装置に接続した弁を開けて圧力を常圧に戻し、吹き込み管から空気を吹き込んで、残留する硫化水素を留去し、比較対照用ジアルキルポリスルフィド(1')を得た。比較対照用ジアルキルポリスルフィド(1')中の総硫黄含有率、活性硫黄含有率、上記一般式(1)においてnが2であるジアルキルポリスルフィドとnが3であるジアルキルポリスルフィドの合計の含有量及び比較対照用ジアルキルポリスルフィド(1')の熱分解温度を実施例1と同様に測定した。測定結果を第2表に表す。

【0075】

比較例2

硫化水素吹き込み後に昇温せず直ちに40に冷却した以外は実施例1と同様にして本発明のジアルキルポリスルフィド(2')を得た。ジアルキルポリスルフィド(5)中の総硫黄含有率、活性硫黄含有率、上記一般式(1)においてnが2であるジアルキルポリスルフィドとnが3であるジアルキルポリスルフィドの合計の含有量及びジアルキルポリスルフィド(2')の熱分解温度を実施例1と同様に測定した。測定結果を第1表に表す。

【0076】

【表 2】

第 2 表

比較例	1	2
ジアルキルポリスルフィド	(1')	(2')
使用した1-オレフィン	1-デセン	1-デセン
一般式(1)におけるnが2と3に相当する化合物の含有率(%)	43	61
総硫黄含有率(%)	25	17
活性硫黄含有率(%)	12	7
熱分解温度(50%、℃)	260	270

10

【0077】

実施例7（潤滑流体組成物）

40における粘度が $11\text{ mm}^2/\text{s}$ の鉱物油に、ジアルキルポリスルフィド(1)を含有率が5質量%となるように混合し、本発明の潤滑流体組成物(1)を得た。この潤滑流体(1)を用いて、金属表面の腐食性と、金属表面への金属硫化物の被膜の形成性を下記方法に従って評価した。評価結果を第3表に示す。

20

【0078】

<金属表面の腐食性の評価方法>

JIS K 2513に定める方法で銅板腐食試験を行い、銅板表面の腐食状態を確認した。試験条件は1003時間とした。

【0079】

<金属表面への金属硫化物の被膜の形成性の評価方法>

ASTM D-2783に定める方法に従い、シェル式四球試験機を用いて融着荷重を測定した。

【0080】

実施例8～17

第3表及び第4表に示す配合割合とした以外は実施例7と同様にして潤滑流体組成物(2)～(10)を得た。実施例7と同様の評価を行い、その結果を第3表及び第4表に示す。

30

【0081】

比較例3～8

第5表に示す配合割合とした以外は実施例7と同様にして比較対照用潤滑流体組成物(1')～(6')を得た。実施例7と同様の評価を行い、その結果を第5表に示す。

【0082】

【表 3】

第 3 表

実施例	7	8	9	10	11	12
潤滑流体組成物	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
使用したジアルキルポリスルフィド	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
ジアルキルポリスルフィドの鉱物油中の含有率(質量%)	5	5	5	5	5	5
金属表面の腐食性	1b	1b	1b	1b	1b	1b
金属硫化物の被膜の形成性 [N(kgf)]	1617(165)	1813(185)	1568(160)	1568(160)	1568(160)	1617(165)

10

【 0 0 8 3 】

【表 4】

第 4 表

実施例	13	14	15	16	17
潤滑流体組成物	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
使用したジアルキルポリスルフィド	(1)	(1)	(1)	(3)	(3)
ジアルキルポリスルフィドの鉱物油中の含有率(質量%)	1	2	10	1	10
金属表面の腐食性	1b	1b	1b	1b	1b
金属硫化物の被膜の形成性 [N(kgf)]	1274(130)	1421(145)	2107(215)	1225(125)	2058(210)

20

【 0 0 8 4 】

【表 5】

第 5 表

比較例	3	4	5	6	7	8
潤滑流体組成物	(1´)	(2´)	(3´)	(4´)	(5´)	(6´)
使用したジアルキルポリスルフィド	(1´)	(1´)	(1´)	(2´)	(2´)	(2´)
ジアルキルポリスルフィドの鉱物油中の含有率(質量%)	2	5	10	2	5	10
金属表面の腐食性	4c	4c	4c	3b	3b	4c
金属硫化物の被膜の形成性 [N(kgf)]	1666(170)	1862(190)	2156(220)	1274(130)	1470(150)	1862(190)

30

40

フロントページの続き

(56)参考文献 欧州特許出願公開第00554011 (EP, A1)

特表昭62-500590 (JP, A)

米国特許第04191659 (US, A)

特開平05-286925 (JP, A)

特開平05-247675 (JP, A)

特開昭59-010559 (JP, A)

特開平03-034965 (JP, A)

特開2012-077078 (JP, A)

DAVEY, W. and EDWARDS, E. D., WEAR, 1957年, 1, 1957/58, p.291-304

HARPP, D. N. et al., The Journal of Organic Chemistry, 1980年, 45, p.5155-5160

HARPP, D. N. and SMITH, R. A., The Journal of Organic Chemistry, 1979年, 44(23), p.4140-4144

IRANPOOR, N. et al., Tetrahedron Letters, 2012年, 53, p.6913-6915

GRAAF, W. et al., Journal of the Chemical Society PerkinTransactions 1, 1995年, 6(21), p.635-640

CHOI, J. and YOON N. M., SYNLETT, 1995年, 10, p.1073-1074

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 319/24

C07C 319/28

C07C 321/14

CAplus/REGISTRY (STN)