

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004年8月19日 (19.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/069966 A1

- (51) 国際特許分類: C10M 135/26, 177/00, (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が  
C10L 1/24 // C10N 30:06, 30:12, 70:00 可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/001093 DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
(22) 国際出願日: 2004年2月4日 (04.02.2004) ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
(25) 国際出願の言語: 日本語 LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,  
(26) 国際公開の言語: 日本語 NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
(30) 優先権データ: SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
特願2003-28641 2003年2月5日 (05.02.2003) JP VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.  
特願2003-28642 2003年2月5日 (05.02.2003) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産  
株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒  
1008321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo  
(JP).  
(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 清水 延晃  
(SHIMIZU, Nobuaki) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ  
浦市上泉1280番地 Chiba (JP).  
(74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒  
1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 ブリヂ  
ストーン虎ノ門ビル6階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が  
可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,  
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,  
KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH,  
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ADDITIVES FOR LUBRICATING OILS AND FUEL OILS, LUBRICATING OIL COMPOSITIONS, AND FUEL OIL COMPOSITIONS

(54) 発明の名称: 潤滑油用及び燃料油用添加剤並びに潤滑油組成物及び燃料油組成物

(57) Abstract: Additives for lubricating oils and fuel oils, which contain as the main component disulfide compounds represented by the general formula (I) or (IV): R<sup>1</sup>OOC-A<sup>1</sup>-S<sub>x</sub>-A<sup>2</sup>-COOR<sup>2</sup> (I) (wherein R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are each independently C<sub>1-30</sub> hydrocarbyl which may contain oxygen, sulfur or nitrogen; A<sup>1</sup> and A<sup>2</sup> are each independently CR<sup>3</sup>R<sup>4</sup> wherein R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> are each independently hydrogen or C<sub>1-20</sub> hydrocarbyl; and x is 2), and R<sup>1</sup>OOC-A<sup>3</sup>-S<sub>x</sub>-A<sup>4</sup>-COOR<sup>2</sup> (IV) (wherein R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are as defined above; A<sup>3</sup> and A<sup>4</sup> are each independently CR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>-CR<sup>7</sup>R<sup>8</sup> wherein R<sup>5</sup> to R<sup>8</sup> are each independently hydrogen or C<sub>1-20</sub> hydrocarbyl; and x is 2). The additives exhibit excellent functions as extreme -pressure additive or anti-wear additive and little corrode nonferrous metals, thus being useful as sulfur-containing extreme-pressure additives suitable for lubricating oils and fuel oils.

(57) 要約: 下記一般式 (I) 又は一般式 (IV) R<sup>1</sup>OOC-A<sup>1</sup>-S<sub>x</sub>-A<sup>2</sup>-COOR<sup>2</sup> . . . (I) (式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を含んでもよい炭素数1~30のヒドロカルビル基、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は、それぞれ独立にCR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>で表される基であって、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>はそれぞれ独立に水素又は炭素数1~20のヒドロカルビル基であり、xは2を示す。) R<sup>1</sup>OOC-A<sup>3</sup>-S<sub>x</sub>-A<sup>4</sup>-COOR<sup>2</sup> . . . (IV) (式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、前記と同様であり、A<sup>3</sup>及びA<sup>4</sup>は、それぞれ独立にCR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>-CR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>で表される基であって、R<sup>5</sup>~R<sup>8</sup>はそれぞれ独立に水素又は炭素数1~20のヒドロカルビル基であり、xは2を示す。) で表されるジスルフィド化合物を主成分とする潤滑油用添加剤と、燃料油用添加剤である。極圧添加剤や耐摩耗剤として優れた機能を有する上、非鉄金属に対する腐食性が低く、潤滑油用及び燃料油用として好適に用いられる硫黄系極圧添加剤である。

WO 2004/069966 A1

## 明 細 書

潤滑油用及び燃料油用添加剤並びに潤滑油組成物及び燃料油組成物

### 技術分野

本発明は、潤滑油用及び燃料油用添加剤、並びに潤滑油組成物及び燃料油組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は、摩擦調整剤、特に極圧添加剤や耐摩耗剤として優れた機能を有する特定構造のジスルフィド化合物を主成分とする潤滑油用及び燃料油用添加剤、並びに前記添加剤をそれぞれ含む潤滑油組成物及び燃料油組成物に関するものである。

### 背景技術

従来、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などには、その作動を円滑にするために潤滑油が用いられているが、高出力、高荷重のもとでは潤滑性能が不足し、潤滑面が摩擦・摩耗し、遂には焼付きを起こすことがよく知られている。したがって、極圧添加剤や耐摩耗剤などを配合した潤滑油が用いられている。しかしながら、従来の極圧添加剤は、他の添加剤との相互作用により、十分な焼付き防止効果が発揮されなかったり、金属を腐食したり、耐摩耗性に劣るなど、必ずしも十分に満足するものではなかった。

また、切削加工、研削加工あるいは塑性加工等の金属加工に用いられる金属加工油としては、鉱油や合成系炭化水素油に、アルコー

ル類、脂肪酸エステル類、脂肪酸等の油性剤や極圧添加剤を配合することによって調製され、加工性を向上させることが試みられている。

しかし、このような金属加工油には、生産性の向上や省エネルギーの観点から、加工性をさらに向上させることができる新たな加工油が要望されている。同時に、従来から極圧添加剤として幅広く使用されてきた塩素系極圧添加剤は、人体にかぶれを生じさせたり、対象金属に錆を発生させるなど、作業環境を悪化させる原因をなしているため、その使用を控える傾向にある。

上記のような要望に応えた金属加工油として、基油に活性イオウを含有する硫化オレフィンと過塩基性スルホネートを添加した油剤が市販されている。

上記市販の金属加工油は、耐溶着性が良好で、工具の異常摩耗（例えば欠けなど）や加工面のむしれを防止できる性能を有している。しかし、比較的 low 負荷の摩擦が繰り返される加工では、活性イオウによる工具の腐食摩耗が進行し、工具の交換あるいは再研磨までの期間が短くなるため、生産能率を阻害するが多かった。逆に、始めから異常摩耗が問題にならない金属加工では、むしろ生産能率の低下を招くこともしばしばであった。

次に、作動油は、例えば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られる動力伝達流体であり、摺動部分の潤滑の機能も果たしている。

このような作動油においては、特に荷重焼付防止性及び耐摩耗性に優れることが不可欠な基本的性能であり、したがって、鉱油や合

成油などの基油に、極圧添加剤や摩耗防止剤などを配合することによって、上記性能が付与されている。しかしながら、従来の極圧添加剤は、荷重焼付防止効果は充分であっても、耐摩耗性が不充分であったり、腐食摩耗を発生させたりするなど、必ずしも十分に満足しうるものではなかった。

さらに、ギヤ油、特に自動車用ギヤ油は、近年積載量の増加、あるいは高速道路網の発達による長距離輸送などの運転条件の過酷化や、更油間隔の延長などに伴い、耐摩耗性及び酸化安定性の向上が急務となっている。

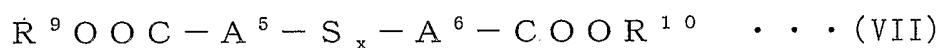
これまで、潤滑油基油に対し、硫化油脂、硫化オレフィン、リン酸系やチオリン酸系化合物、ジチオリン酸亜鉛などの極圧添加剤又は耐摩耗添加剤を主として配合することが行われているが、さらなる耐摩耗性、酸化安定性、摩耗係数比（低速／高速）の低減が求められている。

一方、燃料油については、高度に水素化されるに従って、その潤滑性能が不足することが知られており、そして精製度の高い燃料を使用した燃料ポンプは摩耗をきたすことが指摘されている。したがって、最近の高性能タービン燃料には、高い潤滑性能が要求されており、燃料系統機器の金属表面に吸着されて極圧膜を形成し、潤滑性を向上させると共に摩耗を低減させる高性能の燃料油用添加剤が望まれている。

従来、潤滑油の極圧添加剤として、硫黄系極圧添加剤がよく用いられている。この硫黄系極圧添加剤は、分子内に硫黄原子を有し、基油に溶解又は均一に分散して極圧効果を発揮するものであり、例

例えば硫化油脂、硫化脂肪酸、硫化エステル、ポリスルフィド、硫化オレフィン、チオカーバメート類、チオテルペン類、ジアルキルチオジプロピオネート類などが知られている。しかしながら、これらの硫黄系極圧添加剤は、金属を腐食したり、他の添加剤との相互作用により、焼付き防止効果が十分に発揮されなかったり、あるいは耐摩耗性が不十分であるなどの問題を有し、必ずしも満足し得るものではなかった。

最近、硫黄系極圧添加剤として、一般式 (VII)



(式中、 $R^9$  及び  $R^{10}$  は、それぞれ炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、 $A^5$  及び  $A^6$  は、それぞれ炭素数 0 ~ 20 の炭化水素基、 $x$  は 1 ~ 6 の整数を示す。) で表される化合物が開示されている (例えば、特開 2001-288490 号公報)。

しかしながら、特開 2001-288490 号公報によると、一般式 (VII) の化合物は、モノクロロ酢酸エステルなどの塩素化エステルと多硫化ナトリウムとを反応させて製造されることから、モノスルフィド、ジスルフィド及びトリスルフィド以上のポリスルフィドからなる混合物になるのを避けられない。また、 $A^5$  及び  $A^6$  で表される二価の炭化水素基については、炭素数が記載されているのみで、その構造についてはなんら説明がなされておらず、どのような構造のものが好ましいかは全く不明である。

#### 発明の開示

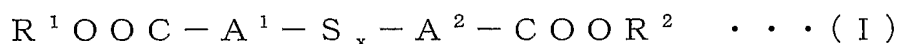
本発明は、このような状況下で、従来の硫黄系添加剤に比べて、

優れた耐荷重能と耐摩耗性を有する上、非鉄金属に対する腐食性が低く、潤滑油用及び燃料油用として用いられる硫黄系極圧添加剤、並びに該添加剤を含む潤滑油組成物及び燃料油組成物を提供することを目的とするものである。

本発明者は、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を有するジスルフィド化合物を主成分とする潤滑油用及び燃料油用添加剤により、その目的を達成し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、

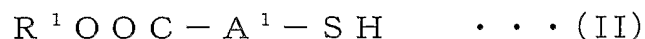
1. 一般式 (I)



(式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を含んでいてもよい炭素数1～30のヒドロカルビル基、 $A^1$ 及び $A^2$ は、それぞれ独立に $CR^3R^4$ で表される基であって、 $R^3$ 及び $R^4$ はそれぞれ独立に水素又は炭素数1～20のヒドロカルビル基であり、 $x$ は2を示す。)

で表されるジスルフィド化合物を主成分とする潤滑油用添加剤、

2. 一般式 (II) 及び/又は一般式 (III)



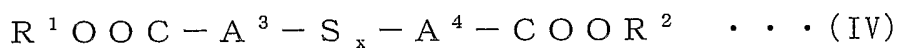
(式中、 $R^1$ は酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を含んでいてもよい炭素数1～30のヒドロカルビル基、 $A^1$ は $CR^3R^4$ で表される基であって、 $R^3$ 及び $R^4$ がそれぞれ独立に水素又は炭素数1～20のヒドロカルビル基である。)



(式中、 $R^2$ は酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を含んでいてもよい炭素数1～30のヒドロカルビル基、 $A^2$ は $CR^3R^4$ で表される基であって、 $R^3$ 及び $R^4$ がそれぞれ独立に水素又は炭素数1～20のヒドロカルビル基である。)

で表されるメルカプトアルカンカルボン酸エステルを酸化カップリングすることにより得られるジスルフィド化合物を主成分とする潤滑油用添加剤、

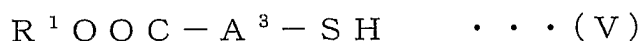
### 3. 一般式 (IV)



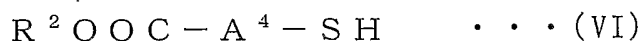
(式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を含んでいてもよい炭素数1～30のヒドロカルビル基、 $A^3$ 及び $A^4$ は、それぞれ独立に $CR^5R^6-CR^7R^8$ で表される基であって、 $R^5\sim R^8$ はそれぞれ独立に水素又は炭素数1～20のヒドロカルビル基であり、 $x$ は2を示す。)

で表されるジスルフィド化合物を主成分とする潤滑油用添加剤、

### 4. 一般式 (V) 及び/又は一般式 (VI)



(式中、 $R^1$ は酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を含んでいてもよい炭素数1～30のヒドロカルビル基、 $A^3$ は $CR^5R^6-CR^7R^8$ で表される基であって、 $R^5\sim R^8$ がそれぞれ独立に水素又は炭素数1～20のヒドロカルビル基である。)



(式中、 $R^2$ は酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を含んでいてもよい炭素数1～30のヒドロカルビル基、 $A^4$ は $CR^5R^6-CR^7$

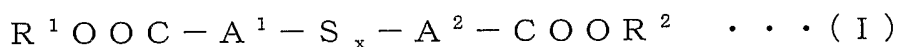
R<sup>8</sup>で表される基であって、R<sup>5</sup>～R<sup>8</sup>がそれぞれ独立に水素又は炭素数1～20のヒドロカルビル基である。)

で表されるメルカプトアルカンカルボン酸エステルを酸化カップリングすることにより得られるジスルフィド化合物を主成分とする潤滑油用添加剤、

5. 前記一般式(I)におけるxが3以上のポリスルフィド化合物の含有量が、前記ジスルフィド化合物との合計量に基づき、30質量%以下であることを特徴とする上記1記載の潤滑油用添加剤。

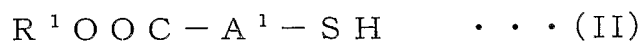
6. 前記一般式(IV)におけるxが3以上のポリスルフィド化合物の含有量が、前記ジスルフィド化合物との合計量に基づき、30質量%以下であることを特徴とする上記3記載の潤滑油用添加剤、

7. 一般式(I)



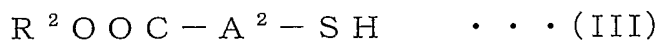
(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を含んでいてもよい炭素数1～30のヒドロカルビル基、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は、それぞれ独立にCR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>で表される基であって、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>はそれぞれ独立に水素又は炭素数1～20のヒドロカルビル基であり、xは2を示す。)で表されるジスルフィド化合物を主成分とする燃料油用添加剤、

8. 一般式(II)及び/又は一般式(III)



(式中、R<sup>1</sup>は酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を含んでいてもよい炭素数1～30のヒドロカルビル基、A<sup>1</sup>はCR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>で表される基であって、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>がそれぞれ独立に水素又は炭素数1～20

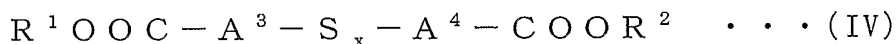
のヒドロカルビル基である。)



(式中、 $R^2$ は酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を含んでいてもよい炭素数1～30のヒドロカルビル基、 $A^2$ は $CR^3R^4$ で表される基であって、 $R^3$ 及び $R^4$ がそれぞれ独立に水素又は炭素数1～20のヒドロカルビル基である。)

で表されるメルカプトアルカンカルボン酸エステルを酸化カップリングすることにより得られるジスルフィド化合物を主成分とする燃料油用添加剤、

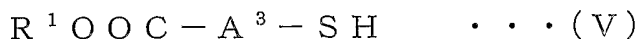
#### 9. 一般式 (IV)



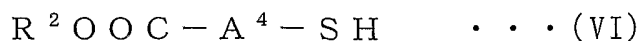
(式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を含んでいてもよい炭素数1～30のヒドロカルビル基、 $A^3$ 及び $A^4$ は、それぞれ独立に $CR^5R^6 - CR^7R^8$ で表される基であって、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ独立に水素又は炭素数1～20のヒドロカルビル基であり、 $x$ は2を示す。)

で表されるジスルフィド化合物を主成分とする燃料油用添加剤、

#### 10. 一般式 (V) 及び/又は一般式 (VI)



(式中、 $R^1$ は酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を含んでいてもよい炭素数1～30のヒドロカルビル基、 $A^3$ は $CR^5R^6 - CR^7R^8$ で表される基であって、 $R^5 \sim R^8$ がそれぞれ独立に水素又は炭素数1～20のヒドロカルビル基である。)



(式中、 $R^2$ は酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を含んでいてもよい炭素数1～30のヒドロカルビル基、 $A^4$ は $CR^5R^6-CR^7R^8$ で表される基であって、 $R^5\sim R^8$ がそれぞれ独立に水素又は炭素数1～20のヒドロカルビル基である。)

で表されるメルカプトアルカンカルボン酸エステルを酸化カップリングすることにより得られるジスルフィド化合物を主成分とする燃料油用添加剤、

11. 前記一般式(I)におけるxが3以上のポリスルフィド化合物の含有量が、前記ジスルフィド化合物との合計量に基づき、30質量%以下であることを特徴とする上記7記載の燃料油用添加剤。

12. 前記一般式(IV)におけるxが3以上のポリスルフィド化合物の含有量が、前記ジスルフィド化合物との合計量に基づき、30質量%以下であることを特徴とする上記9記載の燃料油用添加剤。

13. (A)潤滑油基油と、(B)上記1～6のいずれかに記載の潤滑油用添加剤を含むことを特徴とする潤滑油組成物。

14. (B)成分の含有量が0.01～50質量%である上記13記載の潤滑油組成物。

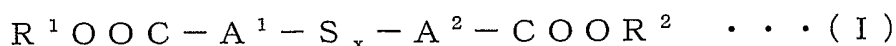
15. (X)燃料油と、(Y)上記7～12のいずれかに記載の燃料油用添加剤を含むことを特徴とする燃料油組成物。

16. (Y)成分の含有量が0.01～1000質量ppmである上記15記載の燃料油組成物。

を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の潤滑油用及び燃料油用添加剤に用いられる一般式 (I) で表される化合物は、下記の構造



を有するジスルフィド化合物である。

前記一般式 (I) において、 $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 30 のヒドロカルビル基であり、好ましくは炭素数 1 ~ 20、さらには炭素数 2 ~ 18、特に炭素数 3 ~ 18 のヒドロカルビル基が好ましい。該ヒドロカルビル基は直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、また、酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を含んでいてもよい。この  $R^1$  及び  $R^2$  は、たがいに同一であってもよく、異なってもよいが、製造上の理由から、同一であることが好ましい。

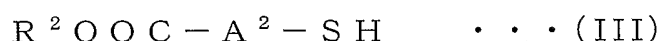
次に、 $A^1$  及び  $A^2$  は、それぞれ独立に  $C R^3 R^4$  で表される基であって、 $R^3$  及び  $R^4$  はそれぞれ独立に水素又は炭素数 1 ~ 20 の一価のヒドロカルビル基である。ヒドロカルビル基としては炭素数が 1 ~ 12 のもの、さらには炭素数 1 ~ 8 のものが好ましい。 $A^1$  及び  $A^2$  は、具体的にはメチレン基、エチリデン基、プロピリデン基等が挙げられ、中でもメチレン基が特に好ましい。また、 $A^1$  及び  $A^2$  はたがいに同一であってもよく、異なってもよいが、製造上の理由から、同一であることが好ましい。また  $x$  は 2 である。

本発明の潤滑油用及び燃料油用添加剤においては、前記一般式 (I) における  $x$  が 3 以上のポリスルフィドの含有量は、一般式 (I) で示される化合物 ( $x$  が 2 である) との合計量に基づき、30 質量%

以下であることが好ましい。この含有量が30質量%以下であると非鉄金属に対する腐食性を十分に抑制することができる。xが3以上のポリスルフィド化合物の含有量は、さらに好ましくは10質量%以下、特に好ましくは5質量%以下である。

したがって、前記一般式(I)で表されるジスルフィド化合物の製造においては、xが3以上のポリスルフィド化合物の副生量が、前記の範囲になるような方法を採用することが肝要である。本発明においては、例えば以下に示す方法に従って製造するのが好ましい。

すなわち、原料として、一般式(II)及び/又は一般式(III)



(式中、 $R^1$ 及び $R^2$ 、 $A^1$ 及び $A^2$ は前記と同じである。)

で表されるメルカプトアルカンカルボン酸エステルを用い、酸化カップリングする。このような製造方法によれば、トリスルフィド以上のポリスルフィド化合物の副生は、実質上起こらない。

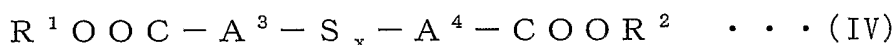
具体的には、 $R^1OOC-A^1-S_2-A^2-COOR^2$ 、 $R^1OOC-A^1-S_2-A^1-COOR^1$ 、 $R^2OOC-A^2-S_2-A^2-COOR^2$ が製造される。

酸化剤としては酸素、過酸化水素、ハロゲン(ヨウ素、臭素)、次亜ハロゲン酸(塩)、スルホキシド(ジメチルスルホキシド、ジイソプロピルスルホキシド)、酸化マンガン(IV)等が挙げられる。これらの酸化剤の中で酸素、過酸化水素、ジメチルスルホキシドが安価であり、ジスルフィドの製造が容易であることから好ましい。

前記一般式(I)で表されるジスルフィド化合物の具体例として

は、ビス（メトキシカルボニルメチル）ジスルフィド、ビス（エトキシカルボニルメチル）ジスルフィド、ビス（*n*-プロポキシカルボニルメチル）ジスルフィド、ビス（イソプロポキシカルボニルメチル）ジスルフィド、ビス（シクロプロポキシカルボニルメチル）ジスルフィド、1, 1-ビス（1-メトキシカルボニルエチル）ジスルフィド、1, 1-ビス（1-メトキシカルボニル-*n*-プロピル）ジスルフィド、1, 1-ビス（1-メトキシカルボニル-*n*-ブチル）ジスルフィド、1, 1-ビス（1-メトキシカルボニル-*n*-ヘキシル）ジスルフィド、1, 1-ビス（1-メトキシカルボニル-*n*-オクチル）ジスルフィド、2, 2-ビス（2-メトキシカルボニル-*n*-プロピル）ジスルフィド、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス（ $\alpha$ -メトキシカルボニルベンジル）ジスルフィドなどを挙げる事ができる。

また、本発明の潤滑油用及び燃料油用添加剤に用いられる一般式（IV）で表される化合物は、下記の構造



を有するジスルフィド化合物である。

前記一般式（IV）において、 $R^1$ 及び $R^2$ は前記一般式（I）における $R^1$ 及び $R^2$ と同様である。この $R^1$ 及び $R^2$ は、たがいに同一であってもよく、異なってもよいが、製造上の理由から、同一であることが好ましい。

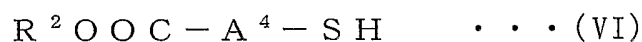
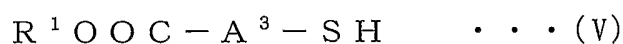
次に、 $A^3$ 及び $A^4$ は、それぞれ独立に $CR^5R^6-CR^7R^8$ で表される基であって、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ独立に水素又は炭素数1～20の一価のヒドロカルビル基である。ヒドロカルビル基としては

炭素数が 1 ~ 12 のもの、さらには炭素数 1 ~ 8 のものが好ましい。また、 $A^3$  及び  $A^4$  はたがいに同一であってもよく、異なってもよいが、製造上の理由から、同一であることが好ましい。また  $x$  は 2 である。

本発明の潤滑油用及び燃料油用添加剤においては、前記一般式 (IV) における  $x$  が 3 以上のポリスルフィドの含有量は、一般式 (IV) で示される化合物 ( $x$  が 2 である) との合計量に基づき、30 質量% 以下であることが好ましい。この含有量が 30 質量% 以下であると非鉄金属に対する腐食性を十分に抑制することができる。 $x$  が 3 以上のポリスルフィド化合物の含有量は、さらに好ましくは 10 質量% 以下、特に好ましくは 5 質量% 以下である。

したがって、前記一般式 (IV) で表されるジスルフィド化合物の製造においては、 $x$  が 3 以上のポリスルフィド化合物の副生量が、前記の範囲になるような方法を採用することが肝要である。本発明においては、例えば以下に示す方法に従って製造するのが好ましい。

すなわち、原料として、一般式 (V) 及び/又は一般式 (VI)



(式中、 $R^1$  及び  $R^2$ 、 $A^3$  及び  $A^4$  は前記と同じである。)

で表されるメルカプトアルカンカルボン酸エステルを用い、酸化カップリングする。このような製造方法によれば、トリスルフィド以上のポリスルフィド化合物の副生は、実質上起こらない。

具体的には、 $R^1OOC-A^3-S_2-A^4-COOR^2$ 、 $R^1OOC-A^3-S_2-A^3-COOR^1$ 、 $R^2OOC-A^4-S_2-A^4-C$

〇〇R<sup>2</sup>が製造される。

$\alpha$ -メルカプトカルボン酸エステルを酸化して対応するジスルフィドを製造する際に使用する酸化剤としては、メルカプタンからジスルフィドを製造するのに使用される酸化剤が使用できる。酸化剤としては酸素、過酸化水素、ハロゲン（ヨウ素、臭素）、次亜ハロゲン酸（塩）、スルホキシド（ジメチルスルホキシド、ジイソプロピルスルホキシド）、酸化マンガン（IV）等が挙げられる。これらの酸化剤の中で酸素、過酸化水素、ジメチルスルホキシドが安価であり、ジスルフィドの製造が容易であることから好ましい。

前記一般式（IV）で表されるジスルフィド化合物の具体例としては、1,1-ビス（2-メトキシカルボニルエチル）ジスルフィド、1,1-ビス（2-エトキシカルボニルエチル）ジスルフィド、1,1-ビス（2-n-プロポキシカルボニルエチル）ジスルフィド、1,1-ビス（2-イソプロポキシカルボニルエチル）ジスルフィド、1,1-ビス（2-シクロプロポキシカルボニルエチル）ジスルフィド、1,1-ビス（2-メトキシカルボニル-n-プロピル）ジスルフィド、1,1-ビス（2-メトキシカルボニル-n-ブチル）ジスルフィド、1,1-ビス（2-メトキシカルボニル-n-ヘキシル）ジスルフィド、1,1-ビス（2-メトキシカルボニル-n-プロピル）ジスルフィド、2,2-ビス（3-メトキシカルボニル-n-ペンチル）ジスルフィド、1,1-ビス（2-メトキシカルボニル-1-フェニルエチル）ジスルフィドなどを挙げる事ができる。

これらのジスルフィド化合物は、硫黄系極圧添加剤として、耐荷

重能及び耐摩耗性に優れており、潤滑油用及び燃料油用添加剤として用いられる。

本発明の潤滑油用及び燃料油用添加剤においては、前記一般式 (I) で表されるジスルフィド化合物、及び／又は前記一般式 (IV) で表されるジスルフィド化合物を一種含んでいてもよく、二種以上含んでいてもよい。

次に、本発明の潤滑油組成物は、(A) 潤滑油基油と、(B) 前述のジスルフィド化合物を含む潤滑油用添加剤を含有するものである。なお、本発明でいう潤滑油組成物には、内燃機関や、自動変速機、緩衝器、パワーステアリングなどの駆動系機器、ギヤなどに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もある作動油などとして用いられるものなどを含む。

本発明の潤滑油組成物において、(A)成分として用いられる潤滑油基油としては特に制限はなく、該組成物の使用目的や使用条件などに応じて鉱油や合成油の中から適宜選ばれる。ここで、鉱油としては、例えばパラフィン系系原油、中間系系原油又はナフテン系系原油を常圧蒸留するか、あるいは常圧蒸留の残渣油を減圧蒸留して得られる留出油、又はこれらを常法に従って精製することによって得られる精製油、具体的には溶剤精製油、水添精製油、脱ロウ処理油、白土処理油などが挙げられる。

また、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、炭素数 8 ~ 14 の  $\alpha$ -オレフィンオリゴマー及びこ

これらの水素化物、さらにはポリオールエステル（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など）や二塩基酸エステル、芳香族ポリカルボン酸エステル、リン酸エステルなど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などのアルキルアロマ系化合物、ポリアルキレングリコールなどのポリグリコール油、シリコン油などが挙げられる。

これらの基油は、一種を用いてもよく、二種以上を適宜組み合わせて用いてもよい。

本発明の潤滑油組成物における（B）成分の潤滑油用添加剤の含有量は、該組成物の使用目的や使用条件などに応じて適宜選定されるが、一般に0.01～50質量%の範囲である。そして、自動車用潤滑油や作動油の場合、通常0.01～30質量%、好ましくは0.01～10質量%の範囲であり、金属加工油の場合、添加剤単独でも使用することができるが、通常0.1～60質量%、好ましくは0.1～50質量%の範囲で選定される。

本発明の潤滑油組成物においては、使用目的に応じ、各種添加剤、例えば他の摩擦調整剤（油性剤、他の極圧添加剤）や耐摩耗剤、無灰系分散剤、金属系清浄剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、防錆剤、金属腐食防止剤、消泡剤、界面活性剤、酸化防止剤などを適宜含有させることができる。

他の摩擦調整剤や耐摩耗剤としては、例えば硫化オレフィン、ジアルキルポリスルフィド、ジアリールアルキルポリスルフィド、ジアリールポリスルフィドなどの硫黄系化合物、リン酸エステル、チオリン酸エステル、亜リン酸エステル、アルキルヒドロゲンホス

ファイト、リン酸エステルアミン塩、亜リン酸エステルアミン塩などのリン系化合物、塩素化油脂、塩素化パラフィン、塩素化脂肪酸エステル、塩素化脂肪酸などの塩素系化合物、アルキル若しくはアルケニルマレイン酸エステル、アルキル若しくはアルケニルコハク酸エステルなどのエステル系化合物、アルキル若しくはアルケニルマレイン酸、アルキル若しくはアルケニルコハク酸などの有機酸系化合物、ナフテン酸塩、ジチオリン酸亜鉛 (ZnDTP)、ジチオカルバミン酸亜鉛 (ZnDTC)、硫化オキシモリブデンオルガノホスホロジチオエート (MODTP)、硫化オキシモリブデンジチオカルバメート (MODTC) などの有機金属系化合物などが挙げられる。

無灰系分散剤としては、例えばコハク酸イミド類、ホウ素含有コハク酸イミド類、ベンジルアミン類、ホウ素含有ベンジルアミン類、コハク酸エステル類、脂肪酸あるいはコハク酸で代表される一価又は二価のカルボン酸のアミド類などが挙げられ、金属系清浄剤としては、例えば中性金属スルホネート、中性金属フェネート、中性金属サリチレート、中性金属ホスホネート、塩基性スルホネート、塩基性フェネート、塩基性サリチレート、塩基性ホスホネート、過塩基性スルホネート、過塩基性フェネート、過塩基性サリチレート、過塩基性ホスホネートなどが挙げられる。

粘度指数向上剤としては、例えば、ポリメタクリレート、分散型ポリメタクリレート、オレフィン系共重合体（例えば、エチレンープロピレン共重合体など）、分散型オレフィン系共重合体、スチレン系共重合体（例えば、スチレンージエン水素化共重合体など）などが、流動点降下剤としては、例えば、ポリメタクリレートなどが挙

げられる。

防錆剤としては、例えば、アルケニルコハク酸やその部分エステルなどが、金属腐食防止剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系、ベンズイミダゾール系、ベンゾチアゾール系、チアジアゾール系などが、消泡剤としては、例えば、ジメチルポリシロキサン、ポリアクリレートなどが、界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルなどが用いられる。

酸化防止剤としては、例えば、アルキル化ジフェニルアミン、フェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン、アルキル化-ナフチルアミンなどのアミン系酸化防止剤、2,6-ジ-*t*-ブチルクレゾール、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)などのフェノール系酸化防止剤などを挙げるができる。

本発明の潤滑油組成物は、例えば内燃機関や、自動変速機、緩衝器、パワーステアリングなどの駆動系機器、ギヤなどに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られる。

一方、本発明の燃料油組成物は、(X)燃料油と、(Y)前述のジスルフィド化合物を含む燃料油用添加剤を含有するものである。

本発明の燃料油組成物において、(X)成分である燃料油としては、高度に水素化精製された燃料油、例えば高性能タービン燃料油などが好ましく用いられる。

本発明の燃料油組成物における (Y) 成分の燃料油用添加剤の含

有量は、通常0.01～1000質量ppm、好ましくは0.01～100質量ppmの範囲である。

本発明の燃料油組成物においては、必要に応じて、各種の添加剤を適宜配合することができる。このような添加剤としては、例えば、フェニレンジアミン系、ジフェニルアミン系、アルキルフェノール系、アミノフェノール系などの酸化防止剤、ポリエーテルアミン、ポリアルキルアミンなどの清浄剤、シッフ型化合物やチオアミド型化合物などの金属不活性剤、有機リン系化合物などの表面着火防止剤、多価アルコールやエーテルなどの氷結防止剤、有機酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩、高級アルコールの硫酸エステルなどの助燃剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤などの帯電防止剤、アルケニルコハク酸のエステルなどの錆止剤、キニザリン、クマリンなどの識別剤、天然精油、合成香料などの着臭剤、アゾ染料などの着色剤など公知の燃料油添加剤が挙げられる。

### 実施例

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、潤滑油組成物の摩擦係数、摩耗痕径及び腐食性は、以下に示す方法に従って求めた。

#### (1) 摩擦係数及び摩耗痕径

下記の条件で曾田式四球試験を行った。

回転数500rpm、油温80℃にて、各油圧荷重[0.5、0.

7、0.9、1.1、1.3、1.5 kgf/cm<sup>2</sup> (×0.09807 MPa)] で180秒間保持しながら、荷重を段階的に上げていき、1080秒間試験を行い、各荷重における摩擦係数を求めると共に、試験終了後に摩擦痕径を測定した。

## (2) 腐食性

JIS K-2513「石油製品銅板腐食試験方法」に従って、試験温度100℃、試験時間3時間、及び試験管法により腐食性の試験を行い、「銅板腐食標準」に従って銅板の変色状態を観察し細分記号1a～4cで腐食性を評価した。なお、細分記号の数字の小さいほど腐食性が小さく、アルファベット順に腐食性が順次大きくなる。

製造例1 ビス(エトキシカルボニルメチル)ジスルフィドの製造  
メルカプト酢酸エチルを、以下に示す方法に従ってジメチルスルホキシドで酸化し、ビス(エトキシカルボニルメチル)ジスルフィドを製造した。この化合物の中には、トリスルフィド以上のポリスルフィドの存在は認められなかった。

100mlナス型フラスコにメルカプト酢酸メチル20.9gとジメチルスルホキシド30.8gを入れ、120℃の油浴で8時間加熱した。冷却後トルエン100mlに溶解し、10回水洗し、未反応のジメチルスルホキシドを除去した。減圧下にトルエンを留去し、ビス(エトキシカルボニルメチル)ジスルフィド16.0gを得た。

#### 製造例 2 ビス（*n*-ブトキシカルボニルメチル）ジスルフィドの製造

メルカプト酢酸 *n*-ブチルを用いた以外は製造例 1 と同様にして酸化し、ビス（*n*-ブトキシカルボニルメチル）ジスルフィドを製造した。この化合物の中には、トリスルフィド以上のポリスルフィドの存在は認められなかった。

#### 製造例 3 ビス（*n*-オクトキシカルボニルメチル）ジスルフィドの製造

メルカプト酢酸 *n*-オクチルを用いた以外は製造例 1 と同様にして酸化し、ビス（*n*-オクトキシカルボニルメチル）ジスルフィドを製造した。この化合物の中には、トリスルフィド以上のポリスルフィドの存在は認められなかった。

#### 製造例 4 ビス（2-エチルヘキソキシカルボニルメチル）ジスルフィドの製造

メルカプト酢酸 2-エチルヘキシルを用いた以外は製造例 1 と同様にして酸化し、ビス（2-エチルヘキソキシカルボニルメチル）ジスルフィドを製造した。この化合物の中には、トリスルフィド以上のポリスルフィドの存在は認められなかった。

#### 製造例 5 ビス（イソオクトキシカルボニルメチル）ジスルフィドの製造

メルカプト酢酸イソオクチルを用いた以外は製造例 1 と同様にし

て酸化し、ビス（イソオクトキシカルボニルメチル）ジスルフィドを製造した。この化合物の中には、トリスルフィド以上のポリスルフィドの存在は認められなかった。

#### 製造例 6   ビス（*n*-ステアロキシカルボニルメチル）ジスルフィドの製造

メルカプト酢酸ステアリルを、製造例 1 と同様の方法で酸化して、ビス（ステアロキシカルボニルメチル）ジスルフィドを製造した。この化合物の中には、トリスルフィド以上のポリスルフィドの存在は認められなかった。

#### 製造例 7   1, 1-ビス（1-エトキシカルボニルエチル）ジスルフィドの製造

$\alpha$ -メルカプトプロピオン酸エチルを用いた以外は製造例 1 と同様に酸化し、1, 1-ビス（1-エトキシカルボニルエチル）ジスルフィドを製造した。この化合物の中には、トリスルフィド以上のポリスルフィドの存在は認められなかった。

#### 比較製造例 1   ビス（*n*-ブトキシカルボニルメチル）ポリスルフィドの製造

硫化ナトリウムと硫黄から多硫化ナトリウムを製造し、ついでクロロ酢酸 *n*-ブチルと反応させることでビス（*n*-ブトキシカルボニルメチル）ポリスルフィドを製造した。この際、本発明のジスルフィドと比較する目的で多硫化ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{S}_x$ ）の硫黄の平

均数 (x) が 2 となる様に硫化ナトリウムと硫黄のモル比を調整した。また、クロロ酢酸 n-ブチルが残存しないよう、多硫化ナトリウムを 5% 過剰に用いた。具体的には以下に示す方法に従って反応させ、ビス (n-ブトキシカルボニルメチル) ポリスルフィドを製造した。すなわち、攪拌器、加熱還流器を付けた 500 ml ガラス製 4 つ口フラスコに硫化ナトリウム 9 水和物 26.4 g、硫黄 3.52 g、95% エタノール 150 ml を加え、80°C の油浴で 5 時間加熱・攪拌した。室温まで冷却後、クロロ酢酸 n-ブチル 30.12 g を少量ずつ加え、室温で 2 時間攪拌した。反応液を分液ロートに移し、トルエン 500 ml に溶解後、10 回水洗した。減圧下にトルエンを留去し、ビス (n-ブトキシカルボニルメチル) ポリスルフィド 26.5 g を得た。

この化合物を高速液体クロマトグラフィー [カラム: ODS、溶媒: アセトニトリル、検出器: 屈折率 (RI) 検出器] で分析した結果、モノスルフィド体: 21%、ジスルフィド体: 40%、トリスルフィド体: 20%、テトラスルフィド体: 12%、ペンタスルフィド体: 4% であった。各値は質量% を表している。

#### 比較製造例 2 ビス (2-エチルヘキシルオキシカルボニルメチル) スルフィドの製造

ディーン・スターク脱水器を取り付けた 500 ml ガラス製ナス型フラスコに 2, 2'-チオジグリコール酸 45.1 g、2-エチルヘキサノール 101.6 g、p-トルエンスルホン酸 1 水和物 2.0 g を加え、5 時間加熱、還流した。冷却後、反応液を分液ロート

に移し、炭酸水素ナトリウム水溶液で2回洗浄後、5回水洗した。減圧下にトルエンを留去し、ビス（2-エチルヘキシルオキシカルボニルメチル）スルフィド 120.0 gを得た。

#### 実施例 1

製造例 1 で得られたビス（エトキシカルボニルメチル）ジスルフィドを、500ニュートラル留分の鉱油 P500N（100℃動粘度  $10.9 \text{ mm}^2/\text{s}$ ，%CA 0.1以下）に、組成物全量に基づき、1質量%になるように添加して、潤滑油組成物を調製し、性能を評価した。結果を第1表に示す。

#### 実施例 2～7

第1表に示すように製造例 2～7 で得られた添加剤を500ニュートラル留分の鉱油 P500Nに、組成物全量に基づき、1質量%になるように添加して、潤滑油組成物を調製し、性能を評価した。結果を第1表に示す。

#### 比較例 1

実施例 1 において比較製造例 1 で得られたビス（2-エチルヘキシルオキシカルボニルメチル）スルフィドを用いた以外は、実施例 1 と同様に実施した。結果を第1表に示す。

#### 比較例 2

実施例 1 において比較製造例 2 で得られたビス（n-ブトキシカ

ルポニルメチレン) ポリスルフィドを用いた以外は、実施例 1 と同様に実施した。結果を第 1 表に示す。

### 比較例 3

500 ニュートラル留分の鉱油 P 500 N に添加剤を添加せずに実施例 1 と同様に評価した。結果を第 1 表に示す。

第 1 表 - 1

		実施例	1	2	3	4	5	6	7
添加剤の製造方法		製造例	1	2	3	4	5	6	7
摩擦係数	荷重 (kgf/cm <sup>2</sup> )	0.5	0.044	0.032	0.040	0.061	0.041	0.034	0.044
		0.7	0.051	0.041	0.050	0.066	0.052	0.045	0.052
		0.9	0.056	0.048	0.055	0.066	0.057	0.053	0.058
		1.1	0.059	0.052	0.058	0.066	0.058	0.057	0.059
		1.3	0.060	0.055	0.058	0.066	0.059	0.056	0.061
		1.5	0.061	0.054	0.056	0.066	0.058	0.057	0.062
摩耗痕径 (mm)			0.35	0.40	0.34	0.30	0.36	0.42	0.33
銅板腐食性			1B	1B	1B	1B	1B	1B	1B

第 1 表 - 2

		比較例	1	2	3
添加剤の製造方法		比較製造例	1	2	—
摩擦係数	荷重 (kgf/cm <sup>2</sup> )	0.5	0.047	0.048	0.044
		0.7	0.054	0.061	0.055
		0.9	0.056	0.072	0.064
		1.1	0.057	0.080	0.070
		1.3	0.059	0.082	0.072
		1.5	0.06	0.085	0.076
摩耗痕径 (mm)			0.46	0.47	0.52
銅板腐食性			4 B	1 B	1 B

製造例 8 1, 1-ビス(2-エトキシカルボニルエチル)ジスルフィドの製造

$\alpha$ -メルカプトプロピオン酸エチルを以下に示す方法に従ってジメチルスルホキシドで酸化し、1, 1-ビス(2-エトキシカルボニルエチル)ジスルフィドを製造した。この化合物の中には、トリスルフィド以上のポリスルフィドの存在は認められなかった。

100 ml ナス型フラスコに  $\alpha$ -メルカプトプロピオン酸エチル 20.9 g とジメチルスルホキシド 30.8 g を入れ、120℃の油浴で8時間加熱した。冷却後トルエン100 ml に溶解し、10回水洗し、未反応のジメチルスルホキシドを除去した。減圧下にトルエンを留去し、1, 1-ビス(2-エトキシカルボニルエチル)ジスルフィド 16.0 g を得た。

製造例 9 1, 1-ビス(2-2-エチルヘキソキシカルボニルエチル)ジスルフィドの製造

メルカプト酢酸 2-エチルヘキシルを、製造例 1 と同様の方法で酸化して、1, 1-ビス(2-2-エチルヘキソキシカルボニルエチル)ジスルフィドを製造した。この化合物の中には、トリスルフィド以上のポリスルフィドの存在は認められなかった。

#### 実施例 8

製造例 8 で得られた 1, 1-ビス(2-エトキシカルボニルエチル)ジスルフィドを、500 ニュートラル留分の鉱油 P 500 N (100 °C 動粘度 10.9 mm<sup>2</sup>/s, %CA 0.1 以下) に、組成物全量に基づき、1 質量% になるように添加して、潤滑油組成物を調製し、性能を評価した。結果を第 1 表に示す。

#### 実施例 9

実施例 8 において、製造例 9 で得られた 1, 1-ビス(2-2-エチルヘキソキシカルボニルエチル)ジスルフィドを用いた以外は、実施例 8 と同様に実施した。結果を第 2 表に示す。

第 2 表

		実施例	8	9
添加剤の製造方法		製造例	8	9
摩擦係数	荷重 (kgf/cm <sup>2</sup> )	0.5	0.056	0.037
		0.7	0.062	0.047
		0.9	0.066	0.054
		1.1	0.066	0.059
		1.3	0.067	0.061
		1.5	0.068	0.066
摩耗痕径 (mm)			0.37	0.36
銅板腐食性			1B	1B

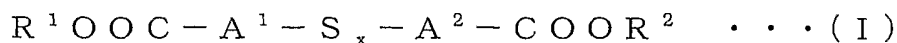
上記実施例及び比較例から明らかのように、本発明の添加剤を用いた潤滑油組成物は摩耗痕径が小さく、耐荷重性能及び耐摩耗性能が極めて高いことがわかる。また、比較例 1 との比較において、前記一般式 (I) 及び前記一般式 (IV) における  $x$  が 3 以上のポリスルフィド化合物の含有量が高い潤滑油用添加剤を使用すると非鉄金属に対する腐食性を示すのに対し、本発明の潤滑油組成物は非鉄金属に対する腐食性が低く、極めて良好であることがわかる。

#### 産業上の利用の可能性

本発明によれば、従来の硫黄系極圧添加剤に比べて、優れた耐荷重性能と耐摩耗性を有する上、非鉄金属に対する腐食性が低く、潤滑油用及び燃料油用として用いられる硫黄系極圧添加剤、並びに該添加剤を含む潤滑油組成物及び燃料油組成物を提供することができる。

## 請 求 の 範 囲

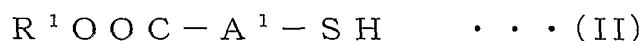
## 1. 一般式 (I)



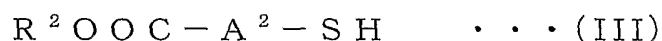
(式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を含んでいてもよい炭素数1～30のヒドロカルビル基、 $A^1$ 及び $A^2$ は、それぞれ独立に $C R^3 R^4$ で表される基であって、 $R^3$ 及び $R^4$ はそれぞれ独立に水素又は炭素数1～20のヒドロカルビル基であり、 $x$ は2を示す。)

で表されるジスルフィド化合物を主成分とする潤滑油用添加剤。

## 2. 一般式 (II) 及び/又は一般式 (III)



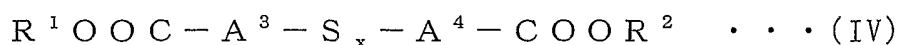
(式中、 $R^1$ は酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を含んでいてもよい炭素数1～30のヒドロカルビル基、 $A^1$ は $C R^3 R^4$ で表される基であって、 $R^3$ 及び $R^4$ がそれぞれ独立に水素又は炭素数1～20のヒドロカルビル基である。)



(式中、 $R^2$ は酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を含んでいてもよい炭素数1～30のヒドロカルビル基、 $A^2$ は $C R^3 R^4$ で表される基であって、 $R^3$ 及び $R^4$ がそれぞれ独立に水素又は炭素数1～20のヒドロカルビル基である。)

で表されるメルカプトアルカンカルボン酸エステルを酸化カップリングすることにより得られるジスルフィド化合物を主成分とする潤滑油用添加剤。

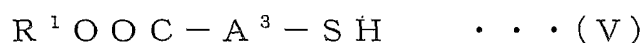
## 3. 一般式 (IV)



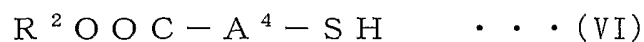
(式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を含んでいてもよい炭素数1～30のヒドロカルビル基、 $A^3$ 及び $A^4$ は、それぞれ独立に $C R^5 R^6 - C R^7 R^8$ で表される基であって、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ独立に水素又は炭素数1～20のヒドロカルビル基であり、 $x$ は2を示す。)

で表されるジスルフィド化合物を主成分とする潤滑油用添加剤。

## 4. 一般式 (V) 及び/又は一般式 (VI)



(式中、 $R^1$ は酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を含んでいてもよい炭素数1～30のヒドロカルビル基、 $A^3$ は $C R^5 R^6 - C R^7 R^8$ で表される基であって、 $R^5 \sim R^8$ がそれぞれ独立に水素又は炭素数1～20のヒドロカルビル基である。)



(式中、 $R^2$ は酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を含んでいてもよい炭素数1～30のヒドロカルビル基、 $A^4$ は $C R^5 R^6 - C R^7 R^8$ で表される基であって、 $R^5 \sim R^8$ がそれぞれ独立に水素又は炭素数1～20のヒドロカルビル基である。)

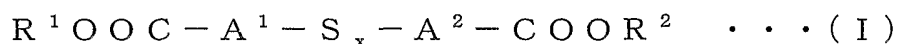
で表されるメルカプトアルカンカルボン酸エステルを酸化カップリングすることにより得られるジスルフィド化合物を主成分とする潤滑油用添加剤。

5. 前記一般式 (I) における  $x$  が3以上のポリスルフィド化合物の含有量が、前記ジスルフィド化合物との合計量に基づき、3.0 質

量%以下であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の潤滑油用添加剤。

6. 前記一般式(IV)におけるxが3以上のポリスルフィド化合物の含有量が、前記ジスルフィド化合物との合計量に基づき、30質量%以下であることを特徴とする請求の範囲第3項に記載の潤滑油用添加剤。

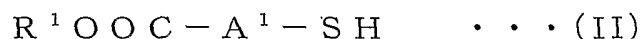
7. 一般式(I)



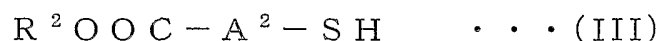
(式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を含んでいてもよい炭素数1~30のヒドロカルビル基、 $A^1$ 及び $A^2$ は、それぞれ独立に $CR^3R^4$ で表される基であって、 $R^3$ 及び $R^4$ はそれぞれ独立に水素又は炭素数1~20のヒドロカルビル基であり、xは2を示す。)

で表されるジスルフィド化合物を主成分とする燃料油用添加剤。

8. 一般式(II)及び/又は一般式(III)



(式中、 $R^1$ は酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を含んでいてもよい炭素数1~30のヒドロカルビル基、 $A^1$ は $CR^3R^4$ で表される基であって、 $R^3$ 及び $R^4$ がそれぞれ独立に水素又は炭素数1~20のヒドロカルビル基である。)

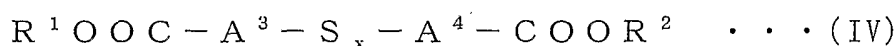


(式中、 $R^2$ は酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を含んでいてもよい炭素数1~30のヒドロカルビル基、 $A^2$ は $CR^3R^4$ で表される基であって、 $R^3$ 及び $R^4$ がそれぞれ独立に水素又は炭素数1~2

0 のヒドロカルビル基である。)

で表されるメルカプトアルカンカルボン酸エステルを酸化カップリングすることにより得られるジスルフィド化合物を主成分とする燃料油用添加剤。

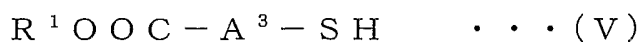
9. 一般式 (IV)



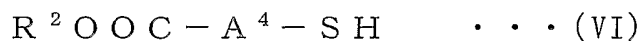
(式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 30 のヒドロカルビル基、 $A^3$  及び  $A^4$  は、それぞれ独立に  $C R^5 R^6 - C R^7 R^8$  で表される基であって、 $R^5 \sim R^8$  はそれぞれ独立に水素又は炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビル基であり、 $x$  は 2 を示す。)

で表されるジスルフィド化合物を主成分とする燃料油用添加剤。

10. 一般式 (V) 及び / 又は一般式 (VI)



(式中、 $R^1$  は酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 30 のヒドロカルビル基、 $A^3$  は  $C R^5 R^6 - C R^7 R^8$  で表される基であって、 $R^5 \sim R^8$  がそれぞれ独立に水素又は炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビル基である。)



(式中、 $R^2$  は酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 30 のヒドロカルビル基、 $A^4$  は  $C R^5 R^6 - C R^7 R^8$  で表される基であって、 $R^5 \sim R^8$  がそれぞれ独立に水素又は炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビル基である。)

で表されるメルカプトアルカンカルボン酸エステルを酸化カップリ

ングすることにより得られるジスルフィド化合物を主成分とする燃料油用添加剤。

11. 前記一般式 (I) における  $x$  が 3 以上のポリスルフィド化合物の含有量が、前記ジスルフィド化合物との合計量に基づき、30 質量%以下であることを特徴とする請求の範囲第 7 項に記載の燃料油用添加剤。

12. 前記一般式 (IV) における  $x$  が 3 以上のポリスルフィド化合物の含有量が、前記ジスルフィド化合物との合計量に基づき、30 質量%以下であることを特徴とする請求の範囲第 9 項に記載の燃料油用添加剤。

13. (A) 潤滑油基油と、(B) 請求の範囲第 1 項～第 6 項のいずれかに記載の潤滑油用添加剤を含むことを特徴とする潤滑油組成物。

14. (B) 成分の含有量が 0.01～50 質量%である請求の範囲第 13 項に記載の潤滑油組成物。

15. (X) 燃料油と、(Y) 請求の範囲第 7 項～第 12 項のいずれかに記載の燃料油用添加剤を含むことを特徴とする燃料油組成物。

16. (Y) 成分の含有量が 0.01～1000 質量 ppm である請求の範囲第 15 項に記載の燃料油組成物。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No. PCT/JP2004/001093
--

<p><b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>                  Int.Cl<sup>7</sup> C10M135/26, 177/00, C10L1/24 // C10N30:06, 30:12, 70:00</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																																			
<p><b>B. FIELDS SEARCHED</b></p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)                  Int.Cl<sup>7</sup> C10M135/26, 177/00, C10N30:06, 30:12, 70:00, C10L1/24</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2004</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2004</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2004</td> </tr> </table> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004																									
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004																																
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004																																
<p><b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2001-288490 A (Yushiro Chemical Industry Co., Ltd.),</td> <td>1, 3, 5-6, 13-14</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>16 October, 2001 (16.10.01), (Family: none)</td> <td>2, 4, 7-12, 15-16</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 60-36456 A (Santen Pharmaceutical Co., Ltd.), 25 February, 1985 (25.02.85), (Family: none)</td> <td>2, 4, 8, 10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 88/03552 A2 (THE LUBRIZOL CORP.), 19 May, 1988 (19.05.88), &amp; AU 8782738 A &amp; CA 1294269 C &amp; DE 3783365 T2 &amp; EP 291521 A2 &amp; EP 448129 A2 &amp; ES 2008762 A1 &amp; IL 84328 A &amp; JP 1-501319 A &amp; US 5141658 A</td> <td>7-12, 15-16</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.      <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p> <table border="0"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier document but published on or after the international filing date</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td>"&amp;" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table> <table border="1"> <tr> <td>Date of the actual completion of the international search 22 March, 2004 (22.03.04)</td> <td>Date of mailing of the international search report 06 April, 2004 (06.04.04)</td> </tr> <tr> <td>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</td> <td>Authorized officer</td> </tr> <tr> <td>Facsimile No.</td> <td>Telephone No.</td> </tr> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	JP 2001-288490 A (Yushiro Chemical Industry Co., Ltd.),	1, 3, 5-6, 13-14	Y	16 October, 2001 (16.10.01), (Family: none)	2, 4, 7-12, 15-16	Y	JP 60-36456 A (Santen Pharmaceutical Co., Ltd.), 25 February, 1985 (25.02.85), (Family: none)	2, 4, 8, 10	Y	WO 88/03552 A2 (THE LUBRIZOL CORP.), 19 May, 1988 (19.05.88), & AU 8782738 A & CA 1294269 C & DE 3783365 T2 & EP 291521 A2 & EP 448129 A2 & ES 2008762 A1 & IL 84328 A & JP 1-501319 A & US 5141658 A	7-12, 15-16	* 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 document 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 22 March, 2004 (22.03.04)	Date of mailing of the international search report 06 April, 2004 (06.04.04)	Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	Facsimile No.	Telephone No.
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																																	
X	JP 2001-288490 A (Yushiro Chemical Industry Co., Ltd.),	1, 3, 5-6, 13-14																																	
Y	16 October, 2001 (16.10.01), (Family: none)	2, 4, 7-12, 15-16																																	
Y	JP 60-36456 A (Santen Pharmaceutical Co., Ltd.), 25 February, 1985 (25.02.85), (Family: none)	2, 4, 8, 10																																	
Y	WO 88/03552 A2 (THE LUBRIZOL CORP.), 19 May, 1988 (19.05.88), & AU 8782738 A & CA 1294269 C & DE 3783365 T2 & EP 291521 A2 & EP 448129 A2 & ES 2008762 A1 & IL 84328 A & JP 1-501319 A & US 5141658 A	7-12, 15-16																																	
* 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 document 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 22 March, 2004 (22.03.04)	Date of mailing of the international search report 06 April, 2004 (06.04.04)																																		
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer																																		
Facsimile No.	Telephone No.																																		

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))                  Int. Cl.<sup>7</sup> C10M 135/26, 177/00                  C10L 1/24                  //C10N 30:06, 30:12, 70:00</p>		
<p>B. 調査を行った分野                  調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))                  Int. Cl.<sup>7</sup> C10M 135/26, 177/00                  C10N 30:06, 30:12, 70:00                  C10L 1/24</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                  日本国実用新案公報 1922-1996年                  日本国公開実用新案公報 1971-2004年                  日本国登録実用新案公報 1994-2004年                  日本国実用新案登録公報 1996-2004年</p>		
<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>		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-288490 A (ユシロ化学工業株式会社), 2001. 10. 16	1, 3, 5-6, 13-14
Y	(ファミリーなし)	2, 4, 7-12, 15-16
Y	JP 60-36456 A (参天製薬株式会社), 1985. 02. 25	2, 4, 8, 10
	(ファミリーなし)	
<p><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>		
<p>* 引用文献のカテゴリー                  「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの                  「E」 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                  「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)                  「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                  「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願                  の日の後に公表された文献                  「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの                  「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの                  「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの                  「&amp;」 同一パテントファミリー文献</p>		
国際調査を完了した日	22. 03. 2004	国際調査報告の発送日
		06. 4. 2004
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) 山本 昌広	4V 9280
	電話番号 03-3581-1101	内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 88/03552 A2 (THE LUBRIZOL CORPORATION) , 1988. 05. 19 &AU 8782738 A &CA 1294269 C &DE 3783365 T2 &EP 291521 A2 &EP 448129 A2 &ES 2008762 A1 &IL 84328 A &JP 1-501319 A &US 5141658 A	7-12, 15-16