

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2015年2月5日(05.02.2015)



(10) 国際公開番号  
WO 2015/016260 A1

- (51) 国際特許分類:  
*C10M 105/42* (2006.01)    *C10N 40/13* (2006.01)  
*C08G 63/668* (2006.01)    *C10N 40/18* (2006.01)  
*C10M 129/78* (2006.01)    *C10N 40/20* (2006.01)  
*C10N 20/04* (2006.01)    *C10N 40/25* (2006.01)  
*C10N 40/02* (2006.01)    *C10N 40/30* (2006.01)  
*C10N 40/04* (2006.01)    *C10N 40/36* (2006.01)  
*C10N 40/08* (2006.01)    *C10N 50/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/070059
- (22) 国際出願日: 2014年7月30日(30.07.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2013-159833 2013年7月31日(31.07.2013) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 藤原 淑記(FUJIWARA Toshiki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 寺田祐二(TERADA Yuji); 〒2588577 神奈川県足柄上郡

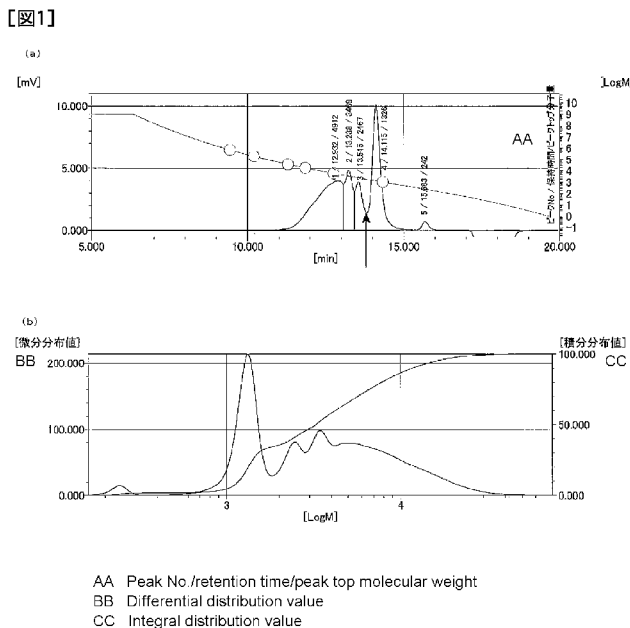
開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, 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: PRODUCTION METHOD FOR COMPOSITE POLYESTER COMPOSITION, COMPOSITE POLYESTER COMPOSITION, LUBRICANT COMPOSITION, AND LUBRICANT

(54) 発明の名称: 複合ポリエステル組成物の製造方法、複合ポリエステル組成物、潤滑剤組成物及び潤滑剤



AA Peak No./retention time/peak top molecular weight  
BB Differential distribution value  
CC Integral distribution value

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a lubricant having excellent lubrication performance. The present invention also addresses the problem of producing a polyester composition which places little burden on the environment and which can be mass-produced. The present invention pertains to a production method for a composite polyester composition in which components having weight average molecular weights of 1300 or lower account for 43% or less of the area of a GPC chart of the composite polyester composition, and the production method includes a step of obtaining a composite polyester composition by condensing in the absence of a solvent a polyhydric alcohol, a polyhydric carboxylic acid, which has 5 or more carbon atoms and which has at least 2 carboxyl groups, and a monohydric alcohol having at least 1 oxyalkylene group. Furthermore, the present invention pertains to a composite polyester composition, a lubricant composition and a lubricant.

(57) 要約: 本発明は、優れた潤滑性能を有する潤滑剤を提供することを課題とする。さらに、本発明は、環境への負荷が少なく、量産適性があるポリエステル組成物を製造することも課題とする。本発明は、多価アルコールと、炭素数が5以上であり少なくとも2つのカルボキシル基を含む多価カルボン酸と、少なくとも1つ

のオキシアルキレン基を有する1価アルコールとを無溶媒で縮合させ複合ポリエステル組成物を得る工程を含み、複合ポリエステル組成物のGPCチャートの重量平均分子量が1300以下の成分は43面積%以下となる複合ポリエステル組成物の製造方法に関する。さらに、本発明は、複合ポリエステル組成物、潤滑剤組成物及び潤滑剤に関する。

WO 2015/016260 A1

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

— 國際調查報告 (條約第 21 條(3))

## 明 細 書

発明の名称：

複合ポリエステル組成物の製造方法、複合ポリエステル組成物、潤滑剤組成物及び潤滑剤

### 技術分野

[0001] 本発明は、複合ポリエステル組成物の製造方法に関する。具体的には、本発明は、特定のポリエステルを無溶媒で縮合させるポリエステルの製造方法であって、GPCチャートにおける特定の成分の面積が一定値以下となる複合ポリエステル組成物を製造する方法に関する。

### 背景技術

[0002] 潤滑剤は、一般にベースオイルと種々の添加剤を含む。ベースオイルとしては、原油から得られる鉱物油、化学合成されるエステル系油、フッ素油、ポリ $\alpha$ オレフィン系油などがある。これらの中でも、エステル系油は、低流動点、高粘度指数、高引火点、良好な潤滑性能、生分解性などから、ジェット機、自動車エンジン油、グリースなどに好適に用いられる。

[0003] エステル系油としては、脂肪族モノカルボン酸と一価アルコールとの反応から得られるモノエステル；脂肪族二塩基酸と一価アルコールとの反応から得られるジエステル；多価アルコールと脂肪族カルボン酸との反応から得られるエステル；及びポリオール、多塩基酸、脂肪族モノカルボン酸との反応から得られる複合エステル；等、様々なエステル類が開示されている（特許文献1～5）。

[0004] 近年、産業分野の多様化や高度化に伴い、潤滑剤にはより高い潤滑性能が求められるようになってきている。このため、より高い潤滑性能を発揮し得るポリエステルの開発が進められている。例えば、特許文献6には、多価アルコールと、多価カルボン酸と、オキシアルキレン基を有する1価アルコールとの反応から得られるポリエステル組成物が開示されている。ここでは、ポリエステル組成物の縮合反応は、溶媒の存在下で行われている。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2002-097482号公報  
特許文献2：特開2005-154726号公報  
特許文献3：特開2005-232434号公報  
特許文献4：特開2005-213377号公報  
特許文献5：特開2005-232470号公報  
特許文献6：特開2011-89106号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、従来のポリエステル組成物には、重量平均分子量が1300以下の軽質分が多く含まれており、これにより、ポリエステル組成物を含む潤滑剤の潤滑性能が低下することが本発明者らの検討により明らかとなった。

また、従来のポリエステル組成物の縮合反応は、溶媒の存在下で行われていたため、ポリエステル組成物を量産する場合、環境への負荷が大きくなり、量産適性が劣ることが問題となっていた。

- [0007] そこで本発明者らは、このような従来技術の課題を解決するために、より優れた潤滑性能を有する潤滑剤を提供することを目的として検討を進めた。さらに、本発明者らは、環境への負荷が少なく、量産適性があるポリエステル組成物を製造することを目的として検討を進めた。

#### 課題を解決するための手段

- [0008] 上記の課題を解決するために鋭意検討を行った結果、本発明者らは、多価アルコールと、炭素数が5以上であり少なくとも2つのカルボキシル基を含む多価カルボン酸と、少なくとも1つのオキシアルキレン基を有する1価アルコールとを無溶媒で縮合させ、複合ポリエステル組成物のGPCチャートの重量平均分子量が1300以下の成分が43面積%以下となる複合ポリエ

ステル組成物を得ることにより、その潤滑性能を良好し得ることを見出した。さらに、本発明者らは、このような製造方法を用いることにより、環境への負荷を軽減しつつ、複合ポリエステル組成物の量産を可能とし得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

具体的に、本発明は、以下の構成を有する。

[0009] [1] 多価アルコールと、炭素数が5以上であり少なくとも2つのカルボキシル基を含む多価カルボン酸と、少なくとも1つのオキシアルキレン基を有する1価アルコールとを無溶媒で縮合させ複合ポリエステル組成物を得る工程を含み、

複合ポリエステル組成物のGPCチャートの重量平均分子量が1300以下の成分は43面積%以下となる複合ポリエステルの製造方法。

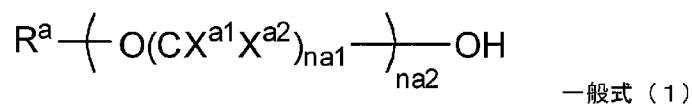
[2] 多価アルコールは、3つ以上の水酸基を含む[1]に記載の複合ポリエステル組成物の製造方法。

[3] 多価アルコールは、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、グリセリン又はジペンタエリスリトールから選ばれる[1]又は[2]に記載の複合ポリエステルの製造方法。

[4] 1価アルコールの炭素数は6以上である[1]～[3]のいずれかに記載の複合ポリエステルの製造方法。

[5] 1価アルコールは、下記一般式(1)で表される[1]～[4]のいずれかに記載の複合ポリエステルの製造方法；

[化1]



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

[6] 多価カルボン酸の炭素数は10以上である[1]～[5]のいずれかに記載の複合ポリエステル組成物の製造方法。

[7] 多価カルボン酸の炭素数は24～48である[1]～[6]のいずれか1に項記載の複合ポリエステル組成物の製造方法。

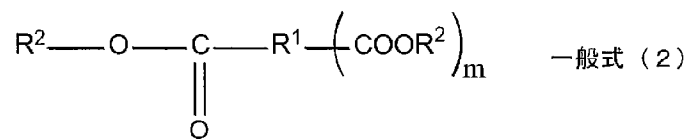
[8] 多価カルボン酸はダイマー酸又はトリマー酸である[1]～[7]のいずれかに記載の複合ポリエステル組成物の製造方法。

[9] 複合ポリエステル組成物を得る工程では、多価アルコールに対して、多価カルボン酸の当量比が1～4となり、1価アルコールの当量比が0.5～5となるように混合し、縮合する[1]～[8]のいずれかに記載の複合ポリエステル組成物の製造方法。

[10] 複合ポリエステル組成物を得る工程では、多価アルコールに対して、多価カルボン酸の当量比が2.2～4となり、1価アルコールの当量比が2.5～5となるように混合し、縮合する[1]～[9]のいずれかに記載の複合ポリエステル組成物の製造方法。

[11] GPCチャートの重量平均分子量が1300以下の成分は、下記一般式(2)で表されるエステル成分を含む[1]～[10]のいずれかに記載の複合ポリエステル組成物の製造方法；

[化2]



一般式(2)中、R<sup>1</sup>は(m+1)価以上の鎖状もしくは環状の脂肪族連結基又は芳香族連結基を表し、R<sup>2</sup>はオキシアルキレン構造を有する基を表す。また、mは1～3の整数を表す。

[12] [1]～[11]のいずれかに記載の製造方法により製造された複合ポリエステル組成物。

[13] [12]に記載の複合ポリエステル組成物と、摩耗防止剤、粘度指数向上剤、酸化防止剤、清浄剤、分散剤、流動、硬化剤、腐食防止剤、シー

ル適合剤、消泡剤、錆防止剤、腐食防止剤、摩擦調整剤、及び増ちょう剤から選択される1種又は2種以上の添加剤とを含有する潤滑剤組成物。

[14] [12]に記載の複合ポリエステル組成物、又は[13]に記載の潤滑剤組成物と、鉱物油、油脂化合物、ポリオレフィン油、シリコン油、パーフルオロポリエーテル油、ジフェニルエーテル油、芳香族エステル油、脂肪族モノエステル油、脂肪族ジエステル油、及びポリオールエステル潤滑油から選択される1種又は2種以上の媒体とを少なくとも含有する潤滑剤組成物。

[15] [12]に記載の複合ポリエステル組成物、又は[13]又は[14]に記載の潤滑剤組成物を含む潤滑剤。

[16] グリース用潤滑油、離型剤、内燃機関用エンジンオイル、金属加工用（切削用）オイル、軸受け用オイル、燃焼機関用燃料、車両エンジン油、ギヤ油、自動車用作動油、船舶・航空機用潤滑油、マシン油、タービン油、軸受用オイル、油圧作動油、圧縮機・真空ポンプ油、冷凍機油、金属加工用潤滑油剤、磁気記録媒体用潤滑剤、マイクロマシン用潤滑剤、人工骨用潤滑剤、ショックアブソーバ油又は圧延油として用いられる[15]に記載の潤滑剤。

## 発明の効果

[0010] 本発明によれば、優れた潤滑性能を発揮し得る複合ポリエステル組成物を得ることができる。さらに、本発明の製造方法を用いることにより、環境への負荷を軽減しつつ、複合ポリエステル組成物の量産を行うことができる。

## 図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、本実施形態に係る複合ポリエステル組成物のGPCチャートである。

## 発明を実施するための形態

[0012] 以下において、本発明について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、代表的な実施形態や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施形態に限定されるものではない。なお、本明細書にお

いて「～」を用いて表される数値範囲は「～」前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

[0013] 本発明は、多価アルコールと、炭素数が5以上であり少なくとも2つのカルボキシル基を含む多価カルボン酸と、少なくとも1つのオキシアルキレン基を有する1価アルコールとを無溶媒で縮合させ複合ポリエステル組成物を得る工程を含む複合ポリエステル組成物の製造方法であって、複合ポリエステル組成物のGPCチャートの重量平均分子量が1300以下の成分は43面積%以下となる複合ポリエステル組成物の製造方法に関する。本発明では、このような特定のポリエステルを無溶媒系で縮合し、かつ、複合ポリエステル組成物のGPCチャートの重量平均分子量が1300以下の成分を一定面積%以下とすることにより、優れた潤滑性能を有する複合ポリエステル組成物を得ることができる。さらに、本発明で得られる複合ポリエステル組成物は、無溶媒系で縮合されるため、環境への負荷が少なく、量産適性を有する点にも特徴がある。

[0014] (複合ポリエステル組成物)

複合ポリエステル組成物は、少なくとも2つの水酸基を有する多価アルコールと、炭素数が5以上であり少なくとも2つのカルボキシル基を含む多価カルボン酸と、少なくとも1つのオキシアルキレン基を有する1価アルコールとを縮合させることにより得られる。また、複合ポリエステル組成物のGPC(ゲルパミエーションクロマトグラフィー)チャートの重量平均分子量が1300以下の成分は43面積%以下である。複合ポリエステル組成物のGPCチャートの重量平均分子量が1300以下の成分は43面積%以下であればよく、40面積%以下であることが好ましく、38面積%以下であることがより好ましい。なお、複合ポリエステル組成物のGPCチャートの重量平均分子量が1300以下の成分は25面積%以上であることが好ましく、30面積%以上であることがより好ましい。

[0015] 図1には、本発明で得られる複合ポリエステル組成物のGPCチャートを示す。図1(a)のグラフの左の縦軸は、ピーク強度を示す。また、グラフ

の横軸は溶出時間を示している。なお、図1中に実線矢印で指す部分が重量平均分子量1200に相当し、測定誤差を10%程度考慮し、それ以下の領域の面積をもって、重量平均分子量1300以下の軽質成分とする。重量平均分子量1300以下の軽質成分の存在量は面積%で表すことができ、本発明では、重量平均分子量1300以下の成分は上記範囲内となる。

[0016] 図1(a)のチャート中、任意の○印は、基準となるTOSOH TSK standard POLYSTYRE標品の重量平均分子量(Mw)を表す。なお、それぞれの○印の重量平均分子量は下記の通りである。

・F-80 (TS-201)	706000
・F-20 (TS-140)	190000
・F-4 (TS-202)	37900
・F-2 (TS-504)	18100
・A-5000 (TS-503)	5970
・A-1000 (TS-501)	1050

[0017] 図1(b)のチャート中、グラフの横軸は重量平均分子量(Log)を示している。すなわち、LogM=3は重量平均分子量1000を、LogM=4は重量平均分子量10000を表わしている。よって、ピーク3と4の間のピーク最小値に相当する値はLogM=3.08なので、重量平均分子量1200に相当することとなる。また、縦軸は各々、ピークの微分分布値と積分分布値を示している。

[0018] ゲルパミエーションクロマトグラフィー(GPC)の装置としては、「HLC-8220GPC(東ソー(株)社製)装置」等を用いることができる。カラムは「TSKgel、SuperHZM-H(東ソー(株)社製、4.6mmID×15cm)」、「TSKgel、SuperHZ4000(東ソー(株)社製、4.6mmID×15cm)」、「TSKgel、SuperHZ2000(東ソー(株)社製、4.6mmID×15cm)」を3本用い、ガードカラムとして「TSKguardcolumn、SuperHZ-H(東ソー(株)社製、4.6mmID×15cm)」を用いること

ができる。

[0019] GPCの条件としては、例えば、下記の条件を採用することができる。

- ・ 溶離液 THF安定剤含有液
- ・ メソッド THF8220
- ・ 流速 0.35 ml/min
- ・ 測定温度 40℃ (カラム、インレット、RI)
- ・ 分析時間 20分
- ・ 収集条件 サンプリングピッチ 100 msec
- ・ スタンダード濃度 0.1%
- ・ 試料濃度 0.1% (5 mg + 5 ml (溶離液) (0.45 μmフィルターでろ過))
- ・ サンプル注入量 10 μl

[0020] また、検量線は、例えば、東ソー社製「TSK standard POLYSTYRENE」の以下の6サンプルから作製することができる。

- ・  $7.06 \times 10^5$  F-80 (TS-201)
- ・  $1.90 \times 10^5$  F-20 (TS-140)
- ・  $3.79 \times 10^4$  F-4 (TS-202)
- ・  $1.81 \times 10^4$  F-2 (TS-504)
- ・  $5.97 \times 10^3$  A-5000 (TS-503)
- ・  $1.05 \times 10^3$  A-1000 (TS-501)

[0021] 本発明では、複合ポリエステル組成物のGPCチャートの重量平均分子量が1300以下の成分を43面積%以下とするためには、少なくとも2つの水酸基を有する多価アルコールと、炭素数が5以上であり少なくとも2つのカルボキシル基を含む多価カルボン酸と、少なくとも1つのオキシアルキレン基を有する1価アルコールとを無溶媒で縮合させることが重要である。また、縮合の際の反応温度を120~250℃、好ましくは130~230℃、さらに好ましくは130~220℃、特に好ましくは140~220℃とする。

## [0022] &lt;多価アルコール&gt;

ポリエステル縮合に用いる多価アルコールは、少なくとも2つの水酸基を含む化合物である。多価アルコールは、 $R(OH)_n$ で表される。Rはn価の脂肪族、脂環式又は芳香環基であり、R中の炭素原子の互いに隣接しない1以上の炭素原子が酸素原子に置換されていてもよい。多価アルコール1分子中に、水酸基は、2～6個含まれていることが好ましく、2～4個含まれていることがより好ましく、3または4個含まれていることがさらに好ましい。すなわち、多価アルコールは、トリオール又はテトラオールであることが好ましい。

[0023] 本発明で用いる多価アルコールは、2～4価の多価アルコールのいずれか1種を用いることとしてもよく、複数種を用いることとしてもよい。例えば、2価の多価アルコールと3価の多価アルコールを混合したものを用いてもよく、2価の多価アルコールと3価の多価アルコールと4価の多価アルコールを混合したものを用いてもよく、3価の多価アルコールと4価の多価アルコールを混合したものを用いてもよい。なお、2価の多価アルコールを含む場合、多価アルコールの全質量に対して、2価の多価アルコールの含有率は、40質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることがより好ましく、20質量%以下であることがさらに好ましい。

[0024] Rは、好ましくは2～20、より好ましくは2～15、さらに好ましくは2～10、さらにより好ましくは2～7、特に好ましくは3～6の炭素原子を含むn価の脂肪族基である。但し、この範囲に限定されず、用途によっては、炭素原子数はむしろ大きいほうが好ましい場合もある。

Rの好ましい例は、 $C_xH_{2x+2-n}$  (xは2～20の数) 又は  $C_xH_{2x+2-n}O_m$  (xは2～20の数、mは  $m < x$  を満足する数であり、 $m \leq x/2$  が好ましい) で表される基であるのがより好ましい。

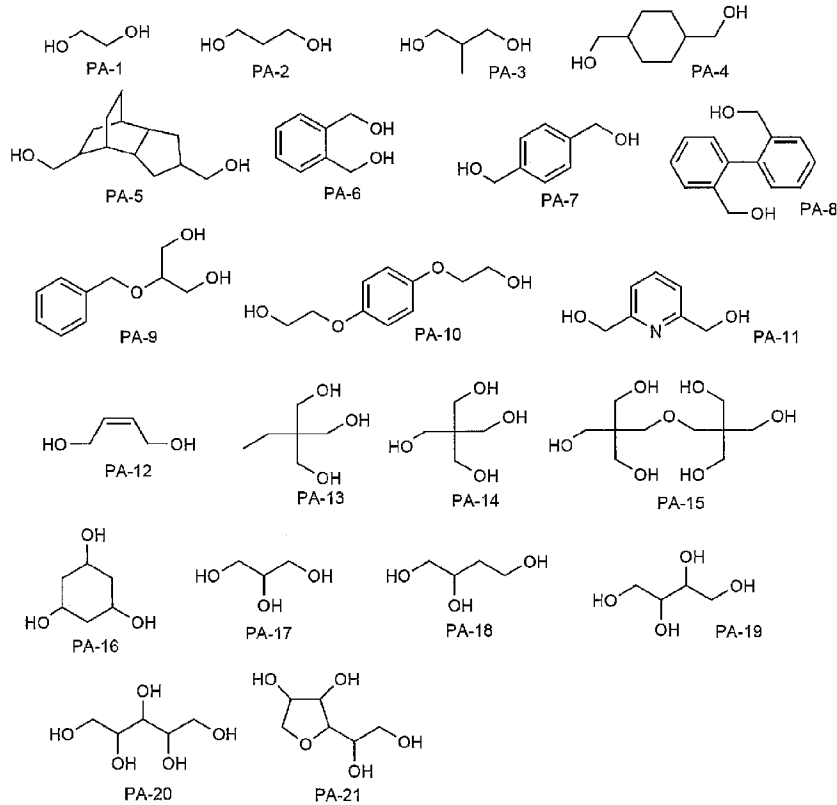
[0025] 本発明で用いることができる多価アルコールとして、例えば、以下の化合物を挙げることができる。エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール

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

[0026] 下記に本発明で用いることができる多価アルコールの具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0027]

## [化3]



## [0028] &lt;多価カルボン酸&gt;

ポリエステル縮合に用いる多価カルボン酸は、炭素数が5以上であり、少なくとも2つのカルボキシル基を含む化合物である。カルボキシル基は1分子中に2～4個含まれていることが好ましく、2または3個含まれていることがより好ましい。また、多価カルボン酸はダイマー酸又はトリマー酸であることが好ましい。

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

[0029] 多価カルボン酸の炭素数は、5以上であればよく、8以上であることが好ましく、10以上であることがより好ましく、16以上であることがさらに

好ましく、24以上であることがよりさらに好ましい。また、多価カルボン酸の炭素数は、66以下であることが好ましく、60以下であることがより好ましく、48以下であることがさらに好ましい。中でも、多価カルボン酸の炭素数は、24～48であることが特に好ましい。なお、本発明において、多価カルボン酸の炭素数とは、カルボキシル基を構成する炭素原子も含めた炭素数を表すものとする。このように多価カルボン酸の炭素数を上記範囲内とすることにより、複合ポリエステル組成物の潤滑性能をより高めることができる。

[0030] 分子中のカルボキシル基は、鎖状もしくは環状の2価以上の脂肪族炭化水素又は芳香族炭化水素で連結されている。脂肪族炭化水素又は芳香族炭化水素連結基の炭素原子の互いに隣接しない1以上の炭素原子は酸素原子に置換されていてもよい。中でも、本発明では、分子中のカルボキシル基を連結する基は、炭素数は20～46の脂肪族炭化水素であることが好ましい。

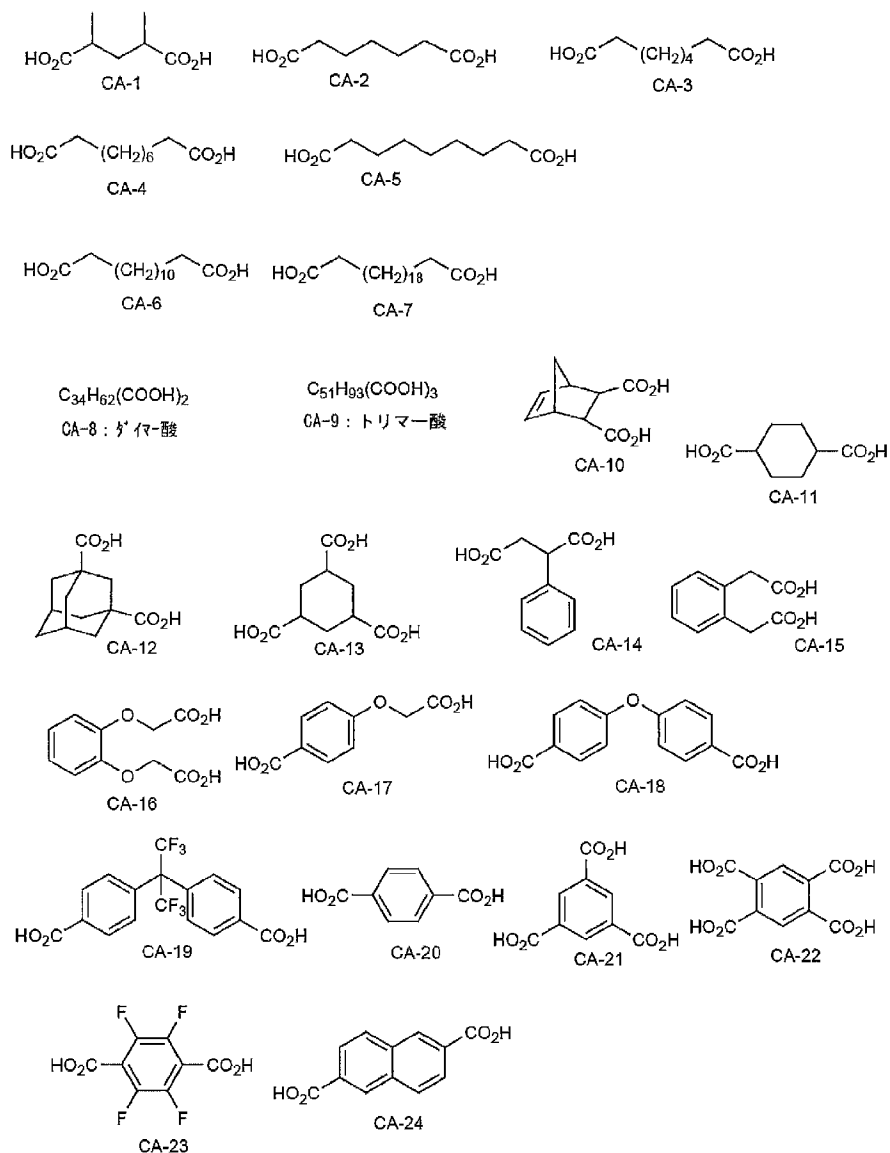
[0031] 本発明で用いることができる多価カルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、フタル酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、トリメリット酸、ダイマー酸、及びダイマー酸の水添体、トリマー酸等を挙げることができる。中でも、ダイマー酸、及びダイマー酸の水添体、トリマー酸を用いることが好ましい。

[0032] ここでダイマー酸とは、不飽和脂肪酸（通常は、炭素数18）が重合またはDiels-Alder反応等によって二量化して生じる脂肪族または脂環族ジカルボン酸（大部分の2量体の他、3量体、モノマー等を数モル%含有するものが多い）をいい、そのうち、主成分が3量体のものをトリマー酸と定義する。

ダイマー酸またはトリマー酸の具体例としては、築野食品工業株式会社製ツノダイム（登録商標）205、216、228、395がダイマー酸として挙げられ、ツノダイム345などはトリマー酸の例として挙げられる。他にコグニス社、ユニケマ社の製品を用いてもよい。

[0033] 下記に本発明で用いることができる多価カルボン酸の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0034] [化4]



[0035] 本発明では、多価カルボン酸の代わりとして、多価カルボン酸の無水物を用いることもできる。多価カルボン酸の無水物は、上記の多価カルボン酸の二つのCOOHが分子内あるいは分子間脱水縮合したものである。その好ましい形態は上記と同様である。その無水物の例には、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水アジピン酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水ナド酸、無水メチルナド酸、無水ヘキサヒドロフタル酸及び混合された多塩基酸の無

水物が含まれる。

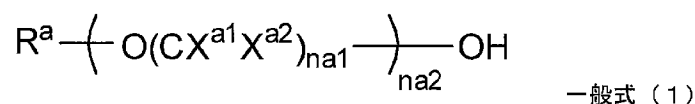
[0036] <1価アルコール>

ポリエステル縮合に用いる1価アルコールは、一分子内に水酸基を1つ含む化合物であって、少なくとも1つのオキシアルキレン基を有する1価アルコールである。1価アルコールは、R(OH)で表される。Rはオキシアルキレン構造を有する1価の脂肪族、脂環式又は芳香環基である。Rの炭素数は6以上であることが好ましく、8以上であることがより好ましく、10以上であることがさらに好ましい。1価アルコールの炭素数を上記範囲内とすることにより、縮合反応時に1価アルコールが揮散することを抑制することができ、効率よくポリエステルの縮合反応を進めることが可能となる。

[0037] 本発明で用いる1価アルコールは、少なくとも1つのオキシアルキレン基を有する。オキシアルキレン基は、アルキレン鎖中に酸素原子が導入された構造を言う。アルキレン鎖は直鎖でも、分岐でも、環状でもよい。またアルキレン鎖の炭素数は1~10が好ましく、2~8がより好ましく、2~4がさらに好ましい。また、導入される酸素数は1~10が好ましく、1~6が好ましく、1~4がさらに好ましい。

[0038] 本発明で用いる1価アルコールは、下記一般式(1)で表されるものであることが好ましい。

[0039] [化5]



[0040] ここで、一般式(1)中、R<sup>a</sup>は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアリール基又は置換基を有してもよいヘテロアリール基であり、X<sup>a1</sup>及びX<sup>a2</sup>はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。また、n<sub>a1</sub>は2~4の整数を表し、n<sub>a2</sub>は1~12の整数を表す。

[0041] R<sup>a</sup>で表される置換基を有してもよいアルキル基のアルキル基部分の炭素数

は、3～17であることが好ましく、4～13であることがより好ましく、5～9であることがさらに好ましい。R<sup>a</sup>が表すアルキル基は直鎖であっても分岐であってもよい。また、R<sup>a</sup>はシクロアルキル基であってもよい。

[0042] R<sup>a</sup>で表される置換基を有してもよいアルケニル基のアルケニル基部分の炭素数は、3～17であることが好ましく、4～13であることがより好ましく、5～9であることがさらに好ましい。R<sup>a</sup>が表すアルキル基は直鎖であっても分岐であっても環状であってもよい。

[0043] R<sup>a</sup>で表される置換基を有してもよいアリール基またはヘテロアリール基のアリール基部分の炭素数は、6～17であることが好ましく、6～12であることがより好ましい。R<sup>a</sup>が表すアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などを挙げることができ、その中でもフェニル基が特に好ましい。また、R<sup>a</sup>が表すヘテロアリール基としては、例えば、イミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、フリル基、チエニル基、ベンズオキサゾリル基、インドリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基、カルバゾリル基、アゼピニル基を例示することができる。ヘテロアリール基に含まれるヘテロ原子は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子であることが好ましく、中でも、酸素原子であることが好ましい。

[0044] 中でも、一般式(1)において、R<sup>a</sup>は置換基を有してもよいアルキル基であることがより好ましい。ここで、アルキル基は、分岐を有するアルキル基であってもよい。また、X<sup>a1</sup>及びX<sup>a2</sup>はそれぞれ独立に水素原子又はアルキル基であることがより好ましい。

[0045] 一般的(1)において、n<sub>a1</sub>は2又は3の整数であることがより好ましく、2であることがさらに好ましい。また、n<sub>a2</sub>は、1～8の整数であることがより好ましく、1～6の整数であることがさらに好ましく、1～3の整数であることが特に好ましい。

[0046] 一般的(1)で表される1価アルコールの炭素数は、6以上であることが好ましく、8以上であることがより好ましく、10以上であることがさらに好ましい。このような1価アルコールを用いることにより、縮合反応時に1

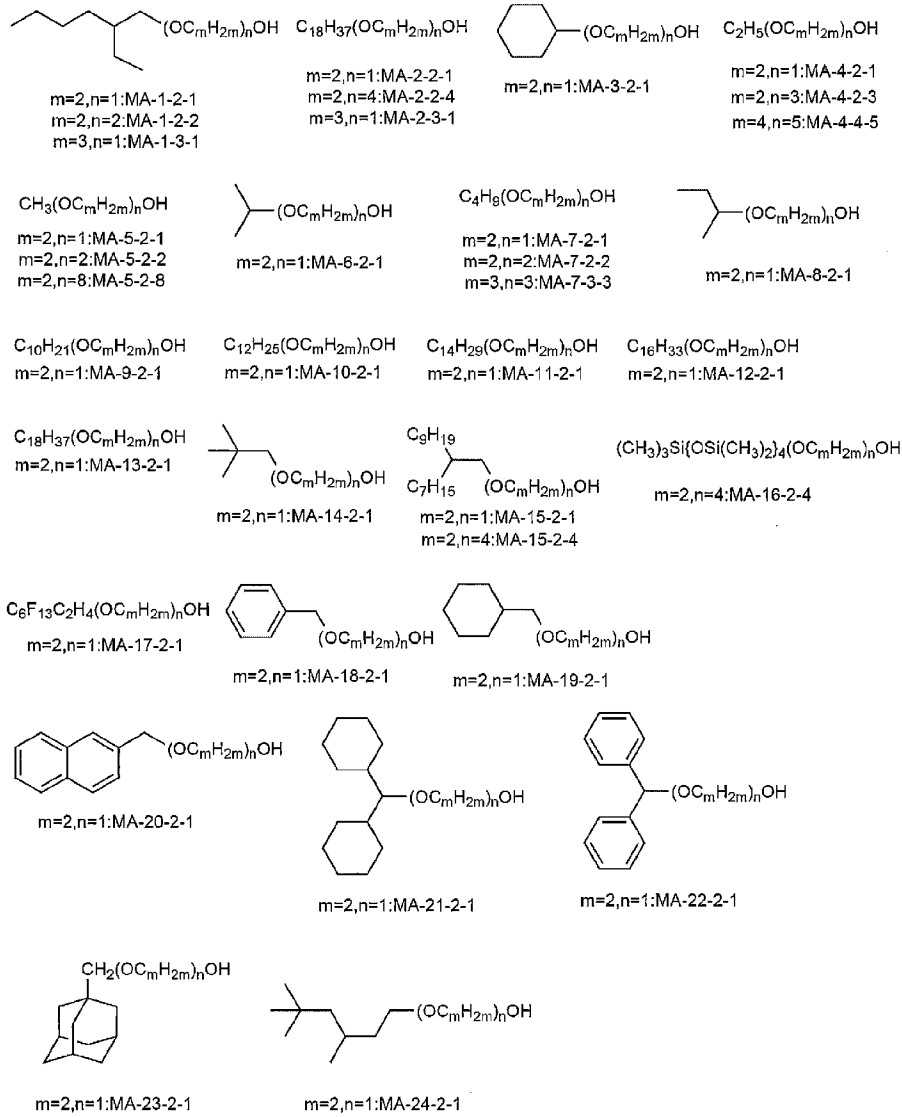
価アルコールが揮散することを抑制することができ、効率よくポリエステル  
の縮合反応を進めることが可能となる。

[0047] R<sup>a</sup>有し得る置換基の例には、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアル  
キル基（例えば、メチル、エチル、以後いずれも直鎖状もしくは分枝鎖状の  
、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、  
デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル  
、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、エイコシル、  
ヘンエイコシル、ドコシル、トリコシル、又はテトラコシル）；炭素原子数  
2～35のアルケニル基（例えば、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、ヘ  
キセニル、ヘプテニル、オクテニル、ノネニル、デセニル、ウンデセニル、  
ドデセニル）；炭素原子数3～10のシクロアルキル基（例えば、シクロプ  
ロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル  
）；炭素原子数6～30の芳香族環基（例えば、フェニル、ナフチル、ビフ  
ェニル、フェナントリル、アントラセニル）、複素環基（窒素原子、酸素原  
子、及び硫黄原子から選ばれる少なくとも1個のヘテロ原子を含む複素環の  
残基であるのが好ましく、例えば、ピリジル、ピリミジル、トリアジニル、  
チエニル、フリル、ピロリル、ピラゾリル、イミダゾリル、トリアゾリル、  
チアゾリル、イミダゾリル、オキサゾリル、チアジアルル、オキサジアゾリ  
ル、キノリル、イソキノリル）；又はそれらの組み合わせからなる基を表す  
。これらの置換基は、可能な場合はさらに1以上の置換基を有してもよく、  
置換基の例には、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、  
エーテル基、アルキルカルボニル基、シアノ基、チオエーテル基、スルホキ  
シド基、スルホニル基、アミド基などが挙げられる。

[0048] 下記に本発明で用いることができる1価アルコールの具体例を示すが、本  
発明はこれに限定されるものではない。

[0049]

[化6]



[0050] (有機金属化合物)

本発明の複合ポリエステル組成物は、上述した各化合物を反応させ、縮合させることにより得られるポリエステルに加えて、有機モリブデン化合物及び有機亜鉛化合物の少なくとも1種の有機金属化合物を含んでもよい。

[0051] 本発明で用いる有機モリブデン化合物としては、モリブデンジチオホスフェート (MoDTPと言われることもある)、モリブデンジチオカーバメート (MoDTCと言われることもある) 等の硫黄を含有する有機モリブデン化合物；無機モリブデン化合物 (例えば、二酸化モリブデン、三酸化モリブデン等の酸化モリブデン、オルトモリブデン酸、パラモリブデン酸、(ポリ

) 硫化モリブデン酸等のモリブデン酸、これらモリブデン酸の金属塩、アンモニウム塩等のモリブデン酸塩、二硫化モリブデン、三硫化モリブデン、五硫化モリブデン、ポリ硫化モリブデン等の硫化モリブデン、硫化モリブデン酸、硫化モリブデン酸の金属塩またはアミン塩、塩化モリブデン等のハロゲン化モリブデン等)と; 硫黄含有有機化合物(例えば、アルキル(チオ)キサンテート、チアジアゾール、メルカプトチアジアゾール、チオカーボネート、テトラヒドロカルビルチウラムジスルフィド、ビス(ジ(チオ)ヒドロカルビルジチオホスホネート)ジスルフィド、有機(ポリ)サルファイド、硫化エステル等)あるいはその他の有機化合物とモリブデンとの錯体等、あるいは、上記硫化モリブデン、硫化モリブデン酸等の硫黄含有モリブデン化合物とアルケニルコハク酸イミドとの錯体等を挙げることができる。

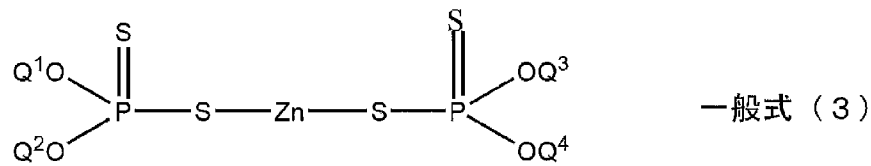
[0052] また、有機モリブデン化合物としては、構成元素として硫黄を含まない有機モリブデン化合物を用いることができる。構成元素として硫黄を含まない有機モリブデン化合物としては、具体的には、モリブデン-アミン錯体、モリブデン-コハク酸イミド錯体、有機酸のモリブデン塩、アルコールのモリブデン塩などが挙げられ、中でも、モリブデン-アミン錯体、有機酸のモリブデン塩およびアルコールのモリブデン塩が好ましい。

[0053] 上記M○DTPの製造方法としては、例えば、特開昭61-87690号公報及び特開昭61-106587号公報に記載された方法を用いることが好ましい。すなわち、三酸化モリブデン若しくはモリブデン酸塩と、硫化アルカリ或いは水硫化アルカリとを反応させ、次いで $P_2S_5$ と二級アルコールとを加えて適当な温度で反応させることにより得ることができる。M○DTCの製造方法としては、例えば、特公昭56-12638号公報に記載された方法を用いることが好ましい。すなわち、三酸化モリブデン若しくはモリブデン酸塩と、硫化アルカリ或いは水硫化アルカリとを反応させ、次いで二硫化炭素と二級アミンを加えて適当な温度で反応させることにより得ることができる。

[0054] 本発明に用いられる有機亜鉛化合物であるジルクジチオホスフェート(Z

DTP) は、一般式 (3) で表わされる。

[0055] [化7]



[0056] 一般式 (3) 中、 $Q^1$ 、 $Q^2$ 、 $Q^3$ 、 $Q^4$ は各々同じでも異なってもよく、それぞれ独立にイソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、イソトリデシル基、ミスチル基、パルミチル基、ステアリル基等の炭素数4~20のアルキル基を表すことが好ましい。

[0057] 有機金属化合物は金属塩又は金属-配位子錯体を含んでもよい。ここで、金属はモリブデン又は亜鉛であることが好ましい。配位子には、アルコール、ポリオール、グリセロール、部分エステルグリセロール、チオール、カルボキシレート、カルバメート、チオカルバメート、ジチオカルバメート、ホスフェート、チオホスフェート、ジチオホスフェート、アミド、イミド、アミン、チアゾール、チアジアゾール、ジチアゾール、ジアゾール、トリアゾールのヒドロカルビル誘導体、及び有効量のO、N、S又はPを個々に又は組み合わせて含む他の極性分子官能基を挙げることができる。例えば、硫化オキシモリブデン-N, N-ジ-オクチルジチオカルバメート ( $C_8$ -Mo (DTC))、硫化オキシモリブデン-N, N-ジ-トリデシルジチオカルバメート ( $C_{16}$ -Mo (DTC))、n-ブチル-n-ペンチルジチオリン酸亜鉛 ( $C_4/C_5$  ZnDTP)、ジ-2-エチルヘキシルジチオリン酸亜鉛 ( $C_8$  ZnDTP) 又はイソプロピル-1-エチルブチルジチオリン酸亜鉛 ( $C_3/C_6$  ZnDTP) であることが好ましい。その他、Mo-ジチオホスフェート [Mo (DTP)]、Mo-アミン [Mo (Am)]、Mo-アルコール、Mo-アルコール-アミドなどのMo含有化合物を例示することができる。

[0058] 本発明の複合ポリエステル組成物において、有機モリブデン化合物を用いる場合、その含有量は、組成物全質量に対して、10～1000ppm含まれていることが好ましく、50～800ppm含まれていることがより好ましく、100～600ppm含まれていることがさらに好ましい。また、有機亜鉛化合物を用いる場合、その含有量は組成物全質量に対して、0.01～5質量%含まれていることが好ましく、0.05～3質量%含まれていることがより好ましく、0.08～1質量%含まれていることがさらに好ましい。有機金属化合物の含有量を上記範囲内とすることにより、複合ポリエステル組成物の安定性を高めることができ、より優れた潤滑性能を発揮することを可能とする。

[0059] (その他の化合物)

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

[0060] (ポリエステル)

本発明の複合ポリエステル組成物は、上述したような多価アルコールと、多価カルボン酸と、1価アルコールを混合し、この混合物を縮合させることで得られるポリエステルを含む。混合物を縮合させることに得られるポリエステルの少なくとも1種は、下記一般式(a)で表されることが好ましい。

[0061] [化8]



[0062] ここで、一般式(a)中、Rは炭素数がn価の原子団を表し、R<sup>1</sup>は炭素数が3以上であって、(m+1)価以上の鎖状もしくは環状の脂肪族連結基又は芳香族連結基を表し、R<sup>2</sup>はオキシアルキレン構造を有する基を表す。また、nは2～4の整数を表し、mは1～3の整数を表す。

[0063] 上記一般式(a)において、Rは2～4価の原子団を表す。一般式(a)

中、 $n$ は3又は4の整数であることが好ましく、 $R$ は、3又は4価の原子団を表すことが好ましい。すなわち、多価アルコールは、3つ以上の水酸基を含む化合物であることが好ましい。

[0064] 一般式 (a) において、 $m$ は1～3の整数を表し、1又は2の整数を表すことが好ましい。すなわち、多価カルボン酸は、2又は3価の多価カルボン酸であることが好ましい。

[0065] 一般式 (a) において、 $R$ の炭素数は、2～20であることが好ましく、2～15であることがより好ましく、2～10であることがさらに好ましく、2～7であることがよりさらに好ましく、3～6であることが特に好ましい。

[0066] 原子団 $R$ を構成する原子は、炭素、水素、酸素原子であることが好ましい。 $R$ は、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素原子団であるか、置換基を有してもよい芳香族炭化水素原子団であることが好ましい。中でも、 $R$ は、置換基を有してもよい飽和脂肪族炭化水素からなる原子団であることが特に好ましい。 $R$ を上記構成とすることにより、潤滑性能に優れた複合ポリエステル組成物を得ることができる。

[0067]  $R^1$ は、多価カルボン酸の残基を表す。ここで、多価カルボン酸の残基とは、多価カルボン酸からカルボキシル基を除いた部分を構成する基のことをいう。特に、 $R^1$ はダイマー酸残基又はトリマー酸残基であることが好ましい。

[0068]  $R^1$ の炭素数は、3以上であり、6以上であることがより好ましく、8以上であることがさらに好ましい。また、 $R^1$ の炭素数は、64以下であることが好ましく、58以下であることがより好ましく、46以下であることがさらに好ましい。中でも、 $R^1$ の炭素数は、20～46であることが好ましい。

[0069]  $R^2$ は、オキシアルキレン構造を有する基を表す。すなわち、 $R^2$ は、分岐アルキル基、又は鎖中にエーテル結合を含むアルキル基であることが好ましい。また、 $R^2$ の炭素数は6以上であることが好ましく、8以上であることがより好ましく、10以上であることがさらに好ましい。

[0070] 多価アルコール、多価カルボン酸及び1価アルコールの化合物を混合する

際には、多価アルコールに対して、多価カルボン酸を混合する当量比が1～4であり、多価アルコールに対して、1価アルコールを混合する当量比が0.5～5であることが好ましい。すなわち、混合比率は、多価アルコール：多価カルボン酸：1価アルコール＝1：1～4：0.5～5となることが好ましい。これらの混合比率は、1：2.0～4：1.5～5であることがより好ましく、1：2.2～4：2.5～5であることがより好ましい。特に、ポリエステル側鎖は、エンドキャップされることが好ましいことから、多価カルボン酸の当量より、多価アルコールと1価アルコールの合計の当量が、同じか大きいことが好ましい。

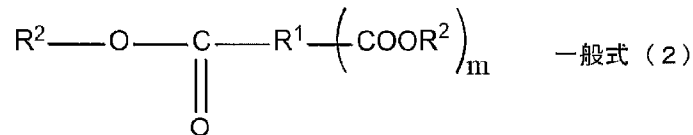
[0071] 本発明の複合ポリエステル組成物の40℃における粘度は、50～1650 mPa sであることが好ましい。複合ポリエステル組成物の40℃における粘度は、50 mPa s以上であることが好ましく、70 mPa s以上であることがより好ましく、100 mPa s以上であることがさらに好ましい。また、複合ポリエステル組成物の40℃における粘度は、1650 mPa s以下であることが好ましく、1200 mPa s以下であることがより好ましく、1000 mPa s以下であることがさらに好ましい。複合ポリエステル組成物の粘度を上記範囲内とすることにより、複合ポリエステルの摩擦係数を低く抑えることができ、これにより潤滑性能を高めることができる。

[0072] 本発明の複合ポリエステル組成物は、上記のような構成を有するため、通常の流体潤滑あるいは弾性流体潤滑領域から極圧領域にかけての摩擦係数の上昇が小さいという優れた特徴を有する。このような優れた効果は、本発明で得られるポリエステルが放射状に側鎖を配する立体構造を有することにより得られるものと考えられる。本発明で得られるポリエステルは、放射状に側鎖を配することが可能な多価アルコールと、それに接続し放射状に伸びる多価カルボン酸と、多価カルボン酸の末端連結基となる1価アルコールから構成される化合物である。本発明では、多価アルコールを中心原子団とし側鎖を有することで、その立体構造により大きな自由体積を確保することがで

きる。これにより、高圧力下でも粘度及び摩擦係数の上昇を抑えることができる。

[0073] 本発明では、GPCチャートの重量平均分子量が1300以下の成分は、下記一般式(2)で表されるエステル成分を含む。

[0074] [化9]



[0075] ここで、一般式(2)中、R<sup>1</sup>は(m+1)価以上の鎖状もしくは環状の脂肪族連結基又は芳香族連結基を表し、R<sup>2</sup>はオキシアルキレン構造を有する基を表す。また、mは1~3の整数を表す。なお、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>が取り得る具体的な基としては、一般式(a)のR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>で例示した基と同様である。

[0076] GPCチャートの重量平均分子量が1300以下の成分には、上記一般式(2)で表されるエステル成分の他に軽質分がさらに含まれていてもよい。但し、本発明では、GPCチャートの重量平均分子量が1300以下の成分は、43面積%以下となるように含有されている。これにより、通常条件下に加えて、極圧条件下においても、高い潤滑性能を発揮することができる。

[0077] 本発明では、複合ポリエステル組成物中に含まれるポリエステルの側鎖には、多価カルボン酸中の未反応のCOOHが残存していてもよく、また、多価アルコールや1価アルコール中の未反応OHが存在していてもよいが、OH及びCOOHが残存すると、水酸基価と酸価が上がり、用途によっては(例えば、潤滑剤の用途等)、好ましくない場合もある。このような場合、別途アシル化、及び/又はエステル化処理により、ポリエステル中のOH及びCOOHを消失させ、水酸基価と酸価を低減することもできる。

[0078] ポリエステル中のOHを消失させるためには、側鎖にOHが残存するポリエステルを一旦得た後、その少なくとも一部をアシル化する処理を行うことができる。アシル化処理は、一塩基酸(R<sup>1</sup>COOH)又は一塩基酸無水物((R<sup>1</sup>CO)<sub>2</sub>O)を、OHが残存するポリエステルに添加し、加熱することで

、残存のOHをOCOR<sup>1</sup>に変換させる処理である。アシル化処理により、水酸基価を低減すると、他の油性媒体と混合する場合、混合しやすくなるなどの点で好ましい。

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

[0079] ポリエステル中の未反応のOHの割合は、<sup>13</sup>C-NMRを測定することで判明する。潤滑剤の用途では、ポリエステルのOHの残存率は0~40%であることが好ましく、0~35%であることがより好ましく、0~30%であることがさらに好ましい。また、同用途では、ポリエステルの酸価（サンプル1gを中和するのに要するKOHのmg数）は、0~50であることが好ましく、0~40であることがより好ましく、0~30であることがさらに好ましい。但し、この範囲に制限されるものではない。

[0080] （複合ポリエステル組成物の製造方法）

本発明の複合ポリエステル組成物は、上述した多価アルコール、多価カルボン酸及び1価アルコールの少なくとも3つの原料を無溶媒で、脱水縮合させることにより得られる。なお、製造工程では、2つの原料（例えば、多価アルコールと多価カルボン酸、または多価カルボン酸と1価アルコール）を先に反応させた後に、残りの原料を反応させることとしてもよい。

ここで、「無溶媒」の条件とは、多価アルコール、多価カルボン酸及び1価アルコールの全量に対し溶媒の含有率が1質量%以下であることをいい、1質量%以下の少量の溶媒を含有することは、本発明では「無溶媒」条件に含まれる。

[0081] また、本発明では、上記のようにして得られるエステル成分に、有機モリブデン化合物及び有機亜鉛化合物の少なくとも1種の有機金属化合物を混合してもよい。

[0082] 多価アルコール、多価カルボン酸及び1価アルコールの仕込み比率（混合比率）は、当量で決められる。ここでいう当量とは反応におけるCOOHもしくはOHの化学当量をいう。多価アルコール1分子中のOH数をn、モル

数を $M1$ とすると、多価アルコールの当量は $n \times M1$ で定義される。同様に、多価カルボン酸1分子中の $COOH$ 数を $m$ 、モル数を $M2$ とすると、多価カルボン酸の当量は $m \times M2$ で定義される。1価アルコールは1分子中に $O$  $H$ が1個なので、モル数を $M3$ とすると、 $M3$ で定義される。上記の比率は、これらの $n \times M1$ 、 $m \times M2$ 、 $M3$ の比である。

[0083] 本発明では、混合比率は、多価アルコール：多価カルボン酸：1価アルコール＝1：1～4：0.5～5となることが好ましい。これらの混合比率は、1：2.0～4：1.5～5であることがより好ましく、1：2.2～4：2.5～5であることがより好ましい。特に、ポリエステル側鎖は、エンドキャップされることが好ましいことから、多価カルボン酸の当量より、多価アルコールと1価アルコールの合計の当量が、同じか大きいことが好ましい。

[0084] 上記のようにして仕込んだ混合物を、触媒存在下もしくは無触媒で、無溶媒条件下で脱水縮合反応をすることで、本発明の複合ポリエステル組成物が得られる。

[0085] 触媒を用いることで、反応が加速されるが、触媒除去の後処理が煩雑であり、生成物の着色の原因となることから、用いないことが望ましい。しかし、用いる場合は、通常の触媒で通常の条件と操作が使用される。これに関しては、特表2001-501989号公報、特表2001-500549号公報、特表2001-507334号公報、及び特表2002-509563号公報中の参考文献を参照することができる。

[0086] 仕込み終了後、液温120～250℃、好ましくは130～230℃、さらに好ましくは130～220℃、特に好ましくは140～220℃で反応させる。反応により生じた水は除去されることが好ましい。

[0087] 反応時間は、仕込みのモル数より理論発生水量が計算されるので、この水量が得られる時点まで反応を行うことが好ましいが、完全に反応を完結させることは困難である。理論水発生量が60～90%の時点で反応を終了しても複合ポリエステル組成物の潤滑性は良好である。反応時間は1～24時間

であり、好ましくは3～18時間、さらに好ましくは5～18時間、最も好ましくは6～15時間である。

[0088] 脱水縮合と揮発分除去後、さらに残存するOHに対して、アシル化を行ってもよい。アシル化を行う場合は、一塩基酸 ( $R^1COOH$ ) もしくは一塩基酸無水物 ( $(R^1CO)_2O$ )、好ましくは一塩基酸無水物 ( $(R^1CO)_2O$ ) を適量添加し、好ましくは100℃以上、さらに好ましくは120℃以上、特に150℃以上加熱することで、残存のOHの少なくとも一部、好ましくはほぼ全てを、 $OCOR^1$ に変換することができる。副生する揮発分は、後述の蒸留で除去することが好ましい。なお、 $R^1$ は、炭素原子数1～10のアルキル基もしくはアリール基とされ、炭素原子数1～6のアルキル基もしくはアリール基が好ましく、炭素原子数メチル基、エチル基、ブチル基、フェニル基がさらに好ましく、メチル基もしくはフェニル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0089] また、脱水縮合と揮発分除去後、残存するCOOHを消失させるために、エステル化処理を行ってもよい。エステル化処理は、例えば、ジアゾメタンを添加して行うことができ、COOHの少なくとも一部、好ましくはほぼ全てを、メチルエステルに変換することができる。

[0090] この反応により、所定のポリエステルと、上記のように生成されたエステルを少なくとも含む軟質分を含む複合ポリエステル組成物が得られる。脱水縮合反応後、所望によりアシル化処理及び／エステル化処理を行った後、得られた複合ポリエステル組成物を、そのまま種々の用途、例えば潤滑剤として、用いることができる。また、用途に応じて、種々の処理を行ってもよい。

[0091] 反応及び反応後の処理が終了した後、ろ過を行い、ゴミなどを除去することが好ましい。なお、複合ポリエステルが固体となった場合は、溶融してとりだすか、あるいは再沈殿により粉体として取り出すこともできる。

[0092] (潤滑剤組成物)

本発明は、上述した方法によって得られた複合ポリエステル組成物を少な

くとも含有する潤滑剤組成物に関するものとしてもよい。例えば、潤滑剤組成物には、本発明の複合ポリエステル組成物と各種添加剤及び／または媒体を添加することができる。

添加剤としては、例えば、摩耗防止剤、粘度指数向上剤、酸化防止剤、清浄剤、分散剤、流動、硬化剤、腐食防止剤、シール適合剤、消泡剤、錆防止剤、腐食防止剤、摩擦調整剤、及び増ちょう剤から選択される１種又は２種以上を挙げるることができる。

このような添加剤を添加することにより、摩耗抑制等の潤滑剤としての好ましい機能を付与することができる。本発明において用いることができる潤滑剤については、特開２０１１－８９１０６号公報の段落〔００９８〕～〔０１６５〕の記載を参照することができる。

[0093] また、媒体としては、鉱物油、油脂化合物、ポリオレフィン油、シリコン油、エーテル油（好ましくはパーフルオロポリエーテル油、ジフェニルエーテル油）、エステル油（好ましくは芳香族エステル油、脂肪族モノエステル油、脂肪族ジエステル油、及びポリオールエステル潤滑油）から選択される１種又は２種以上を挙げるることができる。

本発明において、「媒体」とは、一般的に「流動性液体」とよばれる媒体の全てを意味するものである。但し、室温又は使用される温度において、液状であることは必要とせず、液体以外にも固体及びゲル等のいずれの形態の材料も利用することができる。本発明において利用する媒体については特に制限はなく、用途に応じて種々の液体から選択することができる。本発明において用いることができる媒体については、特開２０１１－８９１０６号公報の段落〔００６７〕～〔００９６〕の記載を参照することができる。

[0094] 媒体としては、原油を常圧蒸留および／または減圧蒸留して得られた潤滑油留分を、溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、接触脱ろう、水素化精製、硫酸洗浄、白土処理等の精製処理のうちの１種を単独でまたは２種以上を組み合わせることで精製した炭化水素系基油を用いることも好ましい。炭化水素系基油としては、ガスクロマト蒸留により得られる炭素数分布の炭

素数24以下の成分の割合(CA)と炭素数25以上の成分の割合(CB)の比(CA/CB)は2.0以上の基油が用いられることが好ましい。CA/CBは2.5以上であることが好ましく、より好ましくは3以上、最も好ましくは5以上である。CA/CBを上記範囲内とすることにより、十分低い80℃における高温高剪断(HTHS)粘度を得ることができる。

[0095] またガスクロマト蒸留により得られる炭素数分布の炭素数18以下の成分の割合(CC)と炭素数19以上の成分の割合(CD)の比CC/CDが0.3以下の炭化水素系基油であることが好ましい。好ましくはCC/CDが0.25以下、更に好ましくは0.2以下、最も好ましくは0.1以下である。CC/CDを上記範囲内とすることにより、発電機用エンジンでも潤滑油消費量を抑制することができる。

[0096] ここでいうガスクロマト蒸留は下記条件にて実施した。

Model : 島津製作所社製 GC-2010

Column : ウルトラアロイ-1HT (30mm×0.25mmΦ)

キャリアガス : ヘリウム 200kPa

Detector : FID

Det. Temp. : 350℃

Oven Temp. : 80℃~320℃ (5min)

Temp. Rate : 5℃/min

Inj. Vol : 1μLトルエン溶液

[0097] 媒体としては、以下に示す基油(1)~(8)を原料とし、この原料油および/またはこの原料油から回収された潤滑油留分を、所定の精製方法によって精製し、潤滑油留分を回収することによって得られる鉱油系基油を用いることもできる。

(1) パラフィン系原油および/または混合系原油の常圧蒸留による留出油

(2) パラフィン系原油および/または混合系原油の常圧蒸留残渣油の減圧蒸留による留出油(WVGO)

(3) 潤滑油脱ろう工程により得られるワックス（スラックワックス等）および／またはガストウリキッド（GTL）プロセス等により得られる合成ワックス（フィッシャートロプシュワックス、GTLワックス等）

(4) 基油（1）～（3）から選ばれる1種または2種以上の混合油および／または混合油のマイルドハイドロクラッキング処理油

(5) 基油（1）～（4）から選ばれる2種以上の混合油

(6) 基油（1）、（2）、（3）、（4）または（5）の脱れき油（DAO）

(7) 基油（6）のマイルドハイドロクラッキング処理油（MHC）

(8) 基油（1）～（7）から選ばれる2種以上の混合油。

[0098] なお、上記所定の精製方法としては、水素化分解、水素化仕上げなどの水素化精製；フルフルール溶剤抽出などの溶剤精製；溶剤脱ろうや接触脱ろうなどの脱ろう；酸性白土や活性白土などによる白土精製；硫酸洗浄、苛性ソーダ洗浄などの薬品（酸またはアルカリ）洗浄などが好ましい。本発明では、これらの精製方法のうちの1種を単独で行ってもよく、2種以上を組み合わせで行ってもよい。また、2種以上の精製方法を組み合わせる場合、その順序は特に制限されず、適宜選定することができる。

[0099] さらに、媒体としては、上記基油（1）～（8）から選ばれる基油または基油から回収された潤滑油留分について所定の処理を行うことにより得られる下記基油（9）または（10）が特に好ましい。

(9) 上記基油（1）～（8）から選ばれる基油または基油から回収された潤滑油留分を水素化分解し、その生成物またはその生成物から蒸留等により回収される潤滑油留分について溶剤脱ろうや接触脱ろうなどの脱ろう処理を行い、または脱ろう処理をした後に蒸留することによって得られる水素化分解鉍油

(10) 上記基油（1）～（8）から選ばれる基油または基油から回収された潤滑油留分を水素化異性化し、その生成物またはその生成物から蒸留等により回収される潤滑油留分について溶剤脱ろうや接触脱ろうなどの脱ろう処

理を行い、または、脱ろう処理をしたあとに蒸留することによって得られる水素化異性化鉱油。

[0100] また、上記（９）または（１０）の媒体を得るに際して、好都合なステップで、必要に応じて溶剤精製処理および／または水素化仕上げ処理工程を更に設けてもよい。

[0101] 鉱油系基油の $100^{\circ}\text{C}$ における動粘度は $10\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $9\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、更に好ましくは $8\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、最も好ましくは $7\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下である。一方、 $100^{\circ}\text{C}$ における動粘度は、 $1\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $1.5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、更に好ましくは $2\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、最も好ましくは $2.3\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上である。

ここでいう $100^{\circ}\text{C}$ における動粘度とは、ASTM D-445に規定される $100^{\circ}\text{C}$ での動粘度を示す。

[0102] 媒体としては、 $100^{\circ}\text{C}$ における動粘度が下記の範囲にある鉱油系基油を蒸留等により分取し、使用することが好ましい。なお、（１）と（１１）を混合して用いることも可能であるが、（１）を単独で使用するが好ましい。

（１） $100^{\circ}\text{C}$ における動粘度が $1\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、好ましくは $2.3\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、また $3\text{ mm}^2/\text{s}$ 未満、好ましくは $2.9\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下の鉱油系基油  
（１１） $100^{\circ}\text{C}$ における動粘度が $3\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、好ましくは $3.5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、また $4.5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、好ましくは $4.0\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下の鉱油系基油

[0103] 鉱油系基油の粘度指数は $90$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $105$ 以上、更に好ましくは $110$ 以上である。また $160$ 以下であることが好ましい。また鉱油系基油（１）の粘度指数は $90$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $105$ 以上、更に好ましくは $110$ 以上、最も好ましくは $120$ 以上である。また $160$ 以下が好ましい。また鉱油系基油（１１）の粘度指数は、 $110$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $120$

以上、更に好ましくは130以上、最も好ましくは140以上である。また160以下が好ましい。鉱油系基油の粘度指数を上記範囲内とすることにより、粘度－温度特性および熱・酸化安定性、揮発防止性が良化し、摩耗防止性が向上する。

なお、本発明でいう粘度指数とは、JIS K 2283-1993に準拠して測定された粘度指数を意味する。

[0104] また、鉱油系基油の15℃における密度 ( $\rho_{15}$ ) は、潤滑油基油成分の粘度グレードによるが、下記式で表される  $\rho$  の値以下であること、すなわち  $\rho_{15} \leq \rho$  であることが好ましい。

$$\rho = 0.0025 \times kv100 + 0.816$$

式中、 $kv100$  は潤滑油基油成分の100℃における動粘度 ( $mm^2/s$ ) を示す。

[0105] なお、鉱油系基油の15℃における密度 ( $\rho_{15}$ ) を上記範囲内とすることにより、粘度－温度特性および熱・酸化安定性、更には揮発防止性および低温粘度特性を向上させることができ、省燃費化できる。

[0106] 具体的には、鉱油系基油の15℃における密度 ( $\rho_{15}$ ) は、好ましくは0.880以下、より好ましくは0.870以下、更に好ましくは0.860以下、最も好ましくは0.850以下であり、また好ましくは0.785以上である。なお、本発明でいう15℃における密度とは、JIS K 2249-1995に準拠して15℃において測定された密度を意味する。

[0107] (潤滑剤組成物の性質)

本発明の潤滑剤組成物は、40℃での粘度が1650 mPa·s以下であるのが好ましく、1200 mPa·s以下であることがより好ましく、1000 mPa·s以下であることがさらに好ましい。粘性は、使用環境により適正な粘性が求められるため、それに合わせる必要がある。

[0108] 本発明の潤滑剤組成物は、構成元素が、炭素、水素、酸素及び窒素だけからなることが好ましく、炭素、水素及び酸素のみから構成することがさらに好ましい。また、油性媒体として用いる油も、炭素、水素及び酸素のみか

ら構成される材料は種々ある。これらを組み合わせることにより、構成元素が、炭素、水素、酸素及び窒素だけからなる組成物を調製することができる。

なお、現行の潤滑油は、通常、リン、硫黄、重金属を含んでいる。燃料と共に潤滑油も燃焼する2ストロークエンジンに用いられる潤滑油は、環境負荷を配慮して、リンと重金属は含まれないが、硫黄は4ストロークエンジンに用いられる潤滑油の半分量程度含まれている。即ち、現行の潤滑技術では、最低でも硫黄分による境界潤滑膜の形成は必須であると推察されるが、硫黄元素を含んでいることによって、排気ガス浄化のための触媒への負荷は非常に大きい。この排気ガス浄化触媒には、プラチナやニッケルが使用されているが、リンや硫黄の被毒作用は大きな問題になっている。その点からも潤滑油の組成物を構成する元素が、炭素、水素、酸素及び窒素だけからなることのメリットは非常に大きい。さらに炭素、水素、酸素だけからなることはエンジンオイル以外の産業機械、特に食品製造関連機器の潤滑油には最適である。現行技術では、摩擦係数を犠牲にして環境に配慮した元素組成をとっている。これは、冷却のために大量の水を必要とする金属の切削・加工用潤滑油にも非常に好ましい技術である。

[0109] (潤滑剤組成物の調製方法)

本発明の潤滑剤組成物は、複合ポリエステル組成物を、油性媒体中もしくは水性媒体中に添加し、溶解及び／又は分散させることで調製することができる。溶解及び／又は分散は、加温下で行ってもよい。複合ポリエステル組成物の添加量は、油性媒体の質量に対して、10質量%以上で添加されるのが好ましい。但し、この範囲に限定されるものではなく、上記化合物が、摩擦低減作用を示すのに十分な量であれば、上記範囲外であってもよい。

[0110] (潤滑剤組成物の用途)

本発明の潤滑剤組成物は、潤滑剤として有用である。すなわち、本発明は、上述した複合ポリエステル組成物を含む潤滑剤又は上述した潤滑剤組成物を含む潤滑剤に関するものでもある。

本発明の潤滑剤は、例えば、2つの摺動面間に供給され、摩擦を低減するために用いることができる。本発明の組成物は、摺動面に皮膜を形成し得る。摺動面の材質としては、鋼鉄では、具体的には、機械構造用炭素鋼、ニッケルクロム鋼材・ニッケルクロムモリブデン鋼材・クロム鋼材・クロムモリブデン鋼材・アルミニウムクロムモリブデン鋼材などの構造機械用合金鋼、ステンレス鋼、マルチエージング鋼などが挙げられる。

[0111] 摺動面の材質としては、鋼鉄以外の各種金属、又は金属以外の無機もしくは有機材料も広く用いられる。金属以外の無機もしくは有機材料としては、各種プラスチック、セラミック、カーボン等、及びその混合体などが挙げられる。より具体的には、鋼鉄以外の金属材料としては、鋳鉄、銅・銅-鉛・アルミニウム合金、その鋳物及びホワイトメタルが挙げられる。

なお、摺動面の材質については、特開2011-89106号公報の段落〔0168〕～〔0175〕の記載を参照することができる。

[0112] 本発明の潤滑剤は、種々の用途に利用できる。例えば、グリース用潤滑油、離型剤、内燃機関用エンジンオイル、金属加工用（切削用）オイル、軸受け用オイル、燃焼機関用燃料、車両エンジン油、ギヤ油、自動車用作動油、船舶・航空機用潤滑油、マシン油、タービン油、軸受用オイル、油圧作動油、圧縮機・真空ポンプ油、冷凍機油、金属加工用潤滑油剤、磁気記録媒体用潤滑剤、マイクロマシン用潤滑剤、人工骨用潤滑剤、ショックアブソーバ油又は圧延油として用いることができる。さらに、往復動式や回転式の密閉型圧縮機を有するエアコンや冷蔵庫、自動車用エアコンや除湿機、冷凍庫、冷凍冷蔵倉庫、自動販売機、ショーケース、化学プラント等の冷却装置などにも用いられる。

[0113] 塩素系化合物を含まない金属加工用潤滑油剤として、例えば鉄鋼材料やAl合金などの金属材料を熱間圧延したり、切削等の加工を行なう際に、またアルミニウムの冷間圧延油、切削油、研削油、引き抜き加工油、プレス加工油等の金属加工油や金属の塑性加工油として、特に高速、高負荷加工時の摩擦、破損、表面あれの抑止剤として、またブローチ加工、ガンドリル加工の

ような低速・重切削に適用可能な金属加工油組成物としても有用である。

また各種グリース用潤滑油、磁気記録媒体用潤滑剤、マイクロマシン用潤滑剤や人工骨用潤滑剤等に利用することができる。また、組成物の元素組成を炭水化物とすることができるため、例えば、乳化、分散化、可溶化剤としてケーキミックス、サラダドレッシング、ショートニングオイル、チョコレート等に広く利用されている、ポリオキシエチレンエーテルを含むソルビタン脂肪酸エステルを食用油を基油とした組成物を潤滑油とすることで、全く人体に無害の高性能潤滑油を食品製造ラインの製造機器や医療機器部材の潤滑に用いることができる。

さらに、本発明の組成物を水系に乳化して分散したり、極性溶媒中や樹脂媒体中に分散することで、切削油や圧延油として用いることができる。

[0114] また、本発明の潤滑剤組成物は離型剤としても、種々の用途に利用できる。例えば、ポリカーボネート樹脂、難燃性ポリカーボネート樹脂、電子写真装置や静電記録装置などで使用される画像形成用トナーの主成分である結晶性ポリエステル樹脂、各種成形用熱可塑性樹脂組成物及び半導体封し用エポキシ樹脂組成物などの離型剤として用いられる。離型剤の一態様は、ポリカーボネート樹脂等の樹脂100質量部に対して、複合ポリエステル組成物を0.01～10質量部（好ましくは0.1～5質量部）含有する態様である。

また、衣料などの繊維製品に予め練り込んだり、塗布することにより、繊維製品に付着した汚れの離脱を促進して繊維製品の汚れを防止する防汚剤としても用いることができる。

## 実施例

[0115] 以下に実施例と比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0116] （実施例1～8）

<ポリエステル合成>

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

[0117] (比較例 1～8)

比較用 1～8 のポリエステルは、多価アルコールと同重量部のトルエンを溶媒として、液温 200℃で反応させた以外は同条件で合成した。

[0118]

[表1]

化合物番号	多価アルコール番号		多価カルボン酸番号		1価アルコール番号	
	種類	混合量 (当量比)	種類	混合量 (当量比)	種類	混合量 (当量比)
化-1	PA-2	1	CA-8	2.2	MA-1-2-1	2.5
化-2	PA-2	1	CA-8	3	MA-8-2-1	2.7
化-3	PA-2	1	CA-8	2.4	MA-15-2-4	3
化-4	PA-2	1	CA-9	2.4	MA-1-2-1	3.5
化-5	PA-2	1	CA-9	3	MA-6-2-1	4
化-6	PA-2	1	CA-9	3.5	MA-19-2-1	4
化-7	PA-13	1	CA-4	2.2	MA-1-2-1	3
化-8	PA-13	1	CA-6	3.2	MA-1-2-4	3
化-9	PA-13	1	CA-7	4	MA-15-2-4	4
化-10	PA-13	1	CA-8	2.5	MA-1-2-1	3
化-11	PA-13	1	CA-8	2.2	MA-1-2-2	3
化-12	PA-13	1	CA-8	2.6	MA-5-2-1	3
化-13	PA-13	1	CA-8	3	MA-5-2-2	4
化-14	PA-13	1	CA-8	3	MA-6-2-1	3
化-15	PA-13	1	CA-8	2.6	MA-15-2-4	3
化-16	PA-13	1	CA-8	2.3	MA-19-2-1	4
化-17	PA-13	1	CA-9	3.5	MA-1-2-1	4
化-18	PA-13	1	CA-9	4	MA-1-2-2	4
化-19	PA-13	1	CA-9	3.1	MA-5-2-1	3
化-20	PA-13	1	CA-9	2.4	MA-5-2-2	3
化-21	PA-13	1	CA-9	2.4	MA-6-2-1	3
化-22	PA-13	1	CA-9	2.6	MA-15-2-4	3
化-23	PA-13	1	CA-11	2.5	MA-1-2-2	4
化-24	PA-13	1	CA-18	2.8	MA-1-3-1	4
化-25	PA-13	1	CA-20	2.5	MA-6-2-1	3
化-26	PA-13	1	CA-21	3	MA-19-2-1	4
化-27	PA-14	1	CA-4	2.2	MA-1-2-1	3
化-28	PA-14	1	CA-6	3.2	MA-1-2-4	3
化-29	PA-14	1	CA-7	4	MA-15-2-4	4
化-30	PA-14	1	CA-8	2.5	MA-1-2-1	3
化-31	PA-14	1	CA-8	2.2	MA-1-2-2	3
化-32	PA-14	1	CA-8	2.6	MA-5-2-1	3
化-33	PA-14	1	CA-8	3	MA-5-2-2	4
化-34	PA-14	1	CA-8	3	MA-6-2-1	3
化-35	PA-14	1	CA-8	2.6	MA-15-2-4	3
化-36	PA-14	1	CA-8	2.3	MA-19-2-1	4
化-37	PA-14	1	CA-9	3.5	MA-1-2-1	4
化-38	PA-14	1	CA-9	4	MA-1-2-2	4
化-39	PA-14	1	CA-9	3.1	MA-5-2-1	3
化-40	PA-14	1	CA-9	2.4	MA-5-2-2	3
化-41	PA-14	1	CA-9	2.4	MA-6-2-1	3
化-42	PA-14	1	CA-9	2.6	MA-15-2-4	3
化-43	PA-14	1	CA-11	2.5	MA-1-2-2	4
化-44	PA-14	1	CA-18	2.8	MA-1-3-1	4
化-45	PA-14	1	CA-20	2.5	MA-6-2-1	3
化-46	PA-14	1	CA-21	3	MA-19-2-1	4
化-47	PA-15	1	CA-4	2.2	MA-1-2-1	3
化-48	PA-15	1	CA-6	3.2	MA-1-2-4	3
化-49	PA-15	1	CA-7	4	MA-15-2-4	4
化-50	PA-15	1	CA-8	2.5	MA-1-2-1	3
化-51	PA-15	1	CA-8	2.2	MA-1-2-2	3
化-52	PA-15	1	CA-8	2.6	MA-5-2-1	3
化-53	PA-15	1	CA-8	3	MA-5-2-2	4
化-54	PA-15	1	CA-8	3	MA-6-2-1	3
化-55	PA-15	1	CA-8	2.6	MA-15-2-4	3
化-56	PA-15	1	CA-8	2.3	MA-19-2-1	4
化-57	PA-15	1	CA-9	3.5	MA-1-2-1	4
化-58	PA-15	1	CA-9	4	MA-1-2-2	4
化-59	PA-15	1	CA-9	3.1	MA-5-2-1	3
化-60	PA-15	1	CA-9	2.4	MA-5-2-2	3
化-61	PA-15	1	CA-9	2.4	MA-6-2-1	3
化-62	PA-15	1	CA-9	2.6	MA-15-2-4	3
化-63	PA-15	1	CA-11	2.5	MA-1-2-2	4
化-64	PA-15	1	CA-18	2.8	MA-1-3-1	4
化-65	PA-15	1	CA-20	2.5	MA-6-2-1	3
化-66	PA-15	1	CA-21	3	MA-19-2-1	4

## [0119] &lt;潤滑剤の調製&gt;

基油（100ニュートラル油、100℃における粘度 $4.4\text{ mm}^2/\text{s}$ ）に、表1に示す複合ポリエステル組成物と有機金属化合物を表2に示す条件1～5の割合で混合し、潤滑剤を調製した。条件1～5の潤滑剤の摩擦係数は下記の方法により測定し、下記の基準で評価した。結果は表3に示す。

[0120] なお、GPCチャートにおける軽質分の算出は、下記の条件で行った。装置は、「HLC-8220GPC（東ソー（株）社製）装置」を用い、カラムは「TSKgel、SuperHZM-H（東ソー（株）社製、 $4.6\text{ mm ID} \times 15\text{ cm}$ ）」、「TSKgel、SuperHZ4000（東ソー（株）社製、 $4.6\text{ mm ID} \times 15\text{ cm}$ ）」、「TSKgel、SuperHZ2000（東ソー（株）社製、 $4.6\text{ mm ID} \times 15\text{ cm}$ ）」を3本用い、ガードカラムとして「TSKguardcolumn、SuperHZ-H（東ソー（株）社製、 $4.6\text{ mm ID} \times 15\text{ cm}$ ）」を用いた。

[0121] GPCの条件は、下記の通りである。

- ・溶離液 THF安定剤含有液
- ・メソッド THF8220
- ・流速  $0.35\text{ ml}/\text{min}$
- ・測定温度  $40^\circ\text{C}$ （カラム、インレット、RI）
- ・分析時間 20分
- ・収集条件 サンプリングピッチ  $100\text{ msec}$
- ・スタンダード濃度 0.1%
- ・試料濃度 0.1%（ $5\text{ mg} + 5\text{ ml}$ （溶離液）（ $0.45\text{ }\mu\text{m}$ フィルターでろ過）
- ・サンプル注入量  $10\text{ }\mu\text{l}$

[0122] また、検量線は東ソー社製「TSKstandard POLYSTYRENE」の以下の6サンプルから作製した。

- ・ $7.06 \times 10^5$  F-80（TS-201）
- ・ $1.90 \times 10^5$  F-20（TS-140）

- ・  $3.79 \times 10^4$  F-4 (TS-202)
- ・  $1.81 \times 10^4$  F-2 (TS-504)
- ・  $5.97 \times 10^3$  A-5000 (TS-503)
- ・  $1.05 \times 10^3$  A-1000 (TS-501)

## [0123] &lt;評価&gt;

(極圧条件下における摩擦係数)

振動型摩擦摩耗試験機 (Optimol Instruments Prueftechnik GmbH社製、商品名:SRV 4) を用いて、振動数100Hz、振幅2.0mm、荷重30N、温度65℃、試験時間30分において摩擦係数を測定した。

Aランク: 摩擦係数 < 0.050

Bランク:  $0.050 \leq$  摩擦係数 < 0.055

Cランク:  $0.055 \leq$  摩擦係数 < 0.060

Dランク:  $0.060 \leq$  摩擦係数 < 0.070

Eランク: 摩擦係数  $\geq$  0.070

## [0124] [表2]

		条件1	条件2	条件3	条件4	条件5
ポリエステル組成物	質量%	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
MoDTC	C8-MoDTC Mo量(ppm)	-	-	400	-	400
	C16-MoDTC Mo量(ppm)	-	-	-	800	-
ZnDTP	C3/C6 ZnDTP(第2級) リン量(質量%)	-	-	-	-	0.1
無灰分散剤	ホウ素含有コハク酸イミド (質量%)	-	5	5	5	5

C8-MoDTC: 硫化オキシモリブデン-N, N-ジーオクチルジチオカルバメート  
 C16-MoDTC: 硫化オキシモリブデン-N, N-ジトリデシルジチオカルバメート  
 C3/C6 ZnDTP: イソプロピル-1-エチルブチルジチオリン酸亜鉛

## [0125]

[表3]

	化合物No.	重量平均分子量 が1300以下の 成分の GPC面積%	摩擦係数				
			条件1	条件2	条件3	条件4	条件5
比較例1	化-10	48	D	D	C	C	B
比較例2	化-10	46	B	B	B	B	B
実施例1	化-10	43	A	A	A	A	A
実施例2	化-10	38	A	A	A	A	A
実施例3	化-10	34	A	A	A	A	A
比較例3	化-11	47	C	C	C	C	C
実施例4	化-11	33	A	A	A	A	A
比較例4	化-13	48	D	D	C	C	C
実施例5	化-13	38	A	A	A	A	A
比較例5	化-27	50	D	D	C	C	C
実施例6	化-27	40	A	A	A	A	A
比較例6	化-28	52	D	D	C	C	C
実施例6	化-28	43	A	A	A	A	A
比較例7	化-47	48	C	C	B	B	B
実施例7	化-47	37	A	A	A	A	A
比較例8	化-17	48	D	D	C	B	C
実施例8	化-17	40	A	B	A	A	A

[0126] 表3からわかるように、実施例1～8の潤滑剤の摩擦係数は、極めて低く抑えられていることがわかる。すなわち、本発明の製造方法で得られた複合ポリエステル組成物は優れた潤滑性能を発揮し得る。また、実施例1～8では、スケールアップ適性が高いため、量産が可能となる。

一方、比較例1～8の潤滑剤の摩擦係数は、大きくなっていることがわかる。

[0127] さらに、実施例1～3及び比較例1及び2の条件5うち、基油のみを以下に変更し、同様に評価を行った。結果を表4に示す。

基油A：(1)パラフィン系原油および／または混合系原油の常圧蒸留による留出油

基油B：(2)パラフィン系原油および／または混合系原油の常圧蒸留残渣油の減圧蒸留による留出油(WVGO)

基油C：(3)潤滑油脱ろう工程により得られるワックス(スラックワックス等)および／またはガストゥリキッド(GTL)プロセス等により得ら

れる合成ワックス（フィッシャートロプシュワックス、GTLワックス等）

基油D：（4）基油（1）～（3）から選ばれる1種または2種以上の混合油および／または混合油のマイルドハイドロクラッキング処理油

基油E：（5）基油（1）～（4）から選ばれる2種以上の混合油

基油F：（6）基油（1）、（2）、（3）、（4）または（5）の脱れき油（DAO）

基油G：（7）基油（6）のマイルドハイドロクラッキング処理油（MHC）

基油H：（8）基油（1）～（7）から選ばれる2種以上の混合油。

[0128]

[表4]

	化合物No.	重量平均分子量 が1300以下の 成分の GPC面積%	摩擦係数(条件5)								
			基油A	基油B	基油C	基油D	基油E	基油F	基油G	基油H	
比較例1	化-10	48	D	C	C	C	C	D	D	C	C
比較例2	化-10	46	D	D	D	C	C	D	C	C	D
実施例1	化-10	43	A	B	A	B	A	A	B	A	B
実施例2	化-10	40	B	A	A	A	A	A	B	B	A
実施例3	化-10	38	A	A	B	A	A	B	A	A	A

[0129] 表4からわかるように、実施例1～3の潤滑剤の摩擦係数は、基油の種類

によらず、いずれも低く抑えられていることがわかる。

### 産業上の利用可能性

[0130] 本発明によれば、優れた潤滑性能を発揮し得る複合ポリエステル組成物を得ることができる。さらに、本発明の製造方法を用いることにより、環境への負荷を軽減しつつ、複合ポリエステル組成物の量産を行うことができるため、産業上の利用可能性が高い。

## 請求の範囲

[請求項1] 多価アルコールと、炭素数が5以上であり少なくとも2つのカルボキシル基を含む多価カルボン酸と、少なくとも1つのオキシアルキレン基を有する1価アルコールとを無溶媒で縮合させ複合ポリエステル組成物を得る工程を含み、

前記複合ポリエステル組成物のGPCチャートの重量平均分子量が1300以下の成分は43面積%以下となる複合ポリエステル組成物の製造方法。

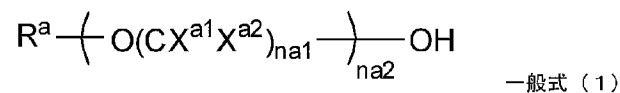
[請求項2] 前記多価アルコールは、3つ以上の水酸基を含む請求項1に記載の複合ポリエステル組成物の製造方法。

[請求項3] 前記多価アルコールは、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、グリセリン又はジペンタエリスリトールから選ばれる請求項1又は2に記載の複合ポリエステル組成物の製造方法。

[請求項4] 前記1価アルコールの炭素数は6以上である請求項1～3のいずれか1項に記載の複合ポリエステル組成物の製造方法。

[請求項5] 前記1価アルコールは、下記一般式(1)で表される請求項1～4のいずれか1項に記載の複合ポリエステル組成物の製造方法；

[化1]



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

[請求項6] 前記多価カルボン酸の炭素数は10以上である請求項1～5のいずれか1項に記載の複合ポリエステル組成物の製造方法。

[請求項7] 前記多価カルボン酸の炭素数は24～48である請求項1～6のいずれか1に項記載の複合ポリエステル組成物の製造方法。

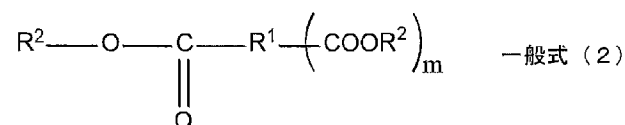
[請求項8] 前記多価カルボン酸はダイマー酸又はトリマー酸である請求項1～7のいずれか1項に記載の複合ポリエステル組成物の製造方法。

[請求項9] 前記複合ポリエステル組成物を得る工程では、前記多価アルコールに対して、前記多価カルボン酸の当量比が1～4となり、前記1価アルコールの当量比が0.5～5となるように混合し、縮合する請求項1～8のいずれか1項に記載の複合ポリエステル組成物の製造方法。

[請求項10] 前記複合ポリエステル組成物を得る工程では、前記多価アルコールに対して、前記多価カルボン酸の当量比が2.2～4となり、前記1価アルコールの当量比が2.5～5となるように混合し、縮合する請求項1～9のいずれか1項に記載の複合ポリエステル組成物の製造方法。

[請求項11] 前記GPCチャートの重量平均分子量が1300以下の成分は、下記一般式(2)で表されるエステル成分を含む請求項1～10のいずれか1項に記載の複合ポリエステル組成物の製造方法；

[化2]



一般式(2)中、R<sup>1</sup>は(m+1)価以上の鎖状もしくは環状の脂肪族連結基又は芳香族連結基を表し、R<sup>2</sup>はオキシアルキレン構造を有する基を表す。また、mは1～3の整数を表す。

[請求項12] 請求項1～11のいずれか1項に記載の製造方法により製造された複合ポリエステル組成物。

[請求項13] 請求項12に記載の複合ポリエステル組成物と、摩耗防止剤、粘度指数向上剤、酸化防止剤、清浄剤、分散剤、流動、硬化剤、腐食防止剤、シール適合剤、消泡剤、錆防止剤、腐食防止剤、摩擦調整剤、及

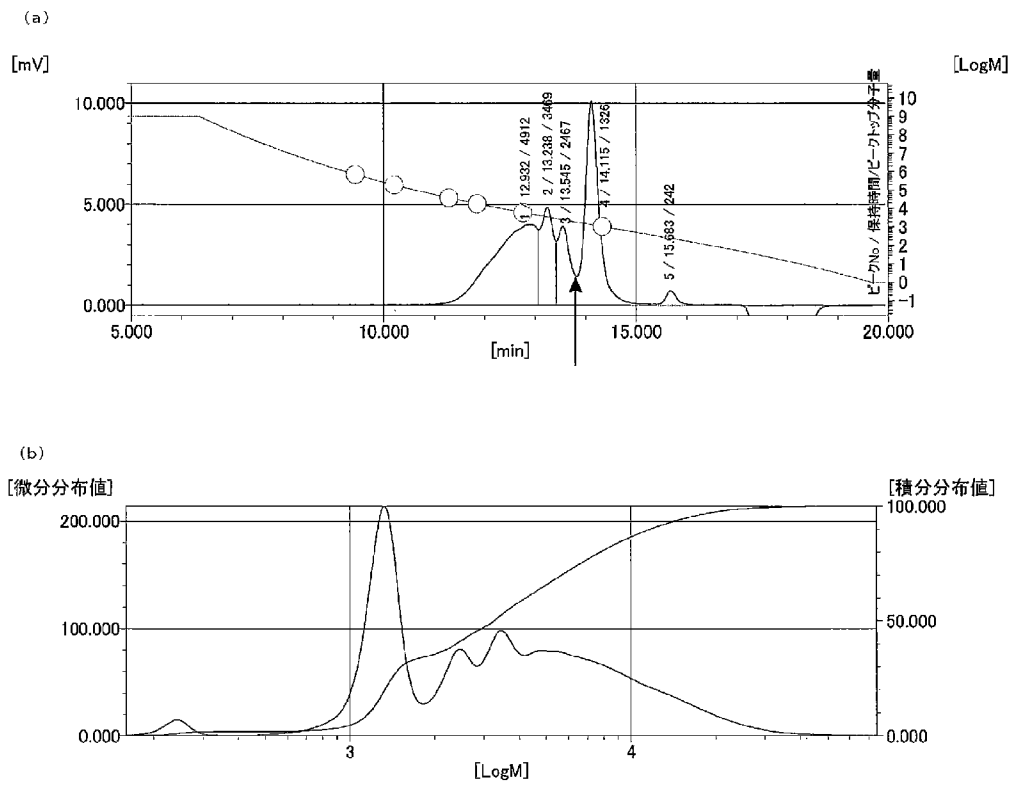
び増ちょう剤から選択される1種又は2種以上の添加剤とを含有する潤滑剤組成物。

[請求項14] 請求項12に記載の複合ポリエステル組成物、又は請求項13に記載の潤滑剤組成物と、鉱物油、油脂化合物、ポリオレフィン油、シリコーン油、パーフルオロポリエーテル油、ジフェニルエーテル油、芳香族エステル油、脂肪族モノエステル油、脂肪族ジエステル油、及びポリオールエステル潤滑油から選択される1種又は2種以上の媒体とを少なくとも含有する潤滑剤組成物。

[請求項15] 請求項12に記載の複合ポリエステル組成物、又は請求項13又は14に記載の潤滑剤組成物を含む潤滑剤。

[請求項16] グリース用潤滑油、離型剤、内燃機関用エンジンオイル、金属加工用（切削用）オイル、軸受け用オイル、燃焼機関用燃料、車両エンジン油、ギヤ油、自動車用作用油、船舶・航空機用潤滑油、マシン油、タービン油、軸受用オイル、油圧作用油、圧縮機・真空ポンプ油、冷凍機油、金属加工用潤滑油剤、磁気記録媒体用潤滑剤、マイクロマシン用潤滑剤、人工骨用潤滑剤、ショックアブソーバ油又は圧延油として用いられる請求項15に記載の潤滑剤。

[図1]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2014/070059

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
See extra sheet.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C10M105/42, C08G63/00-63/91, C10M129/78, C10N20/04, C10N40/02, C10N40/04, C10N40/08, C10N40/13, C10N40/18, C10N40/20, C10N40/25, C10N40/30, C10N40/36, C10N50/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2011-89106 A (Fujifilm Corp.), 06 May 2011 (06.05.2011), claims; paragraphs [0019] to [0059], [0067], [0094] to [0096], [0159], [0168] to [0176], [0181]; example 13; fig. 16 & WO 2011/037217 A1 & US 2012/184474 A1	1-16
X	JP 5-155809 A (Satoshi MATSUMOTO), 22 June 1993 (22.06.1993), example 25 & US 5364956 A	1, 4, 5, 9, 12
X	JP 2004-507597 A (Sasol Germany GmbH), 11 March 2004 (11.03.2004), examples 1 to 4 & WO 2002/018474 A1 & US 2005/101667 A1 & EP 1313787 A1 & CN 1462288 A	12

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

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 01 October, 2014 (01.10.14)	Date of mailing of the international search report 14 October, 2014 (14.10.14)
--	---

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

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2014/070059

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 2006-257151 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 28 September 2006 (28.09.2006), claims; paragraphs [0028] to [0032], [0065] to [0080], [0085] to [0089] & WO 2006/098380 A1 & EP 1867704 A1 & US 2008/134938 A1 & JP 2006-257152 A	1-16
A	JP 2002-241777 A (The Nisshin Oil Mills, Ltd.), 28 August 2002 (28.08.2002), claims; paragraphs [0022] to [0024]; examples 5, 6 (Family: none)	1-16

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2014/070059

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
(International Patent Classification (IPC))

*C10M105/42(2006.01)i, C08G63/668(2006.01)i, C10M129/78(2006.01)i,  
C10N20/04(2006.01)n, C10N40/02(2006.01)n, C10N40/04(2006.01)n,  
C10N40/08(2006.01)n, C10N40/13(2006.01)n, C10N40/18(2006.01)n,  
C10N40/20(2006.01)n, C10N40/25(2006.01)n, C10N40/30(2006.01)n,  
C10N40/36(2006.01)n, C10N50/10(2006.01)n*

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national  
classification and IPC)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. 特別ページ参照		
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. C10M105/42, C08G63/00-63/91, C10M129/78, C10N20/04, C10N40/02, C10N40/04, C10N40/08, C10N40/13, C10N40/18, C10N40/20, C10N40/25, C10N40/30, C10N40/36, 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014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）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2011-89106 A（富士フイルム株式会社）2011.05.06, 特許請求の 範囲, [0019]-[0059], [0067], [0094]-[0096], [0159], [0168]-[0176] , [0181], 実施例 13, 図 16 & WO 2011/037217 A1 & US 2012/184474 A1	1-16
X	JP 5-155809 A（松本 哲）1993.06.22, 実施例 25 & US 5364956 A	1, 4, 5, 9, 12
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 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日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 01.10.2014	国際調査報告の発送日 14.10.2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号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） 藤本 保 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 9552

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2004-507597 A (サゾル ジャーマニー ゲーエムベーハー) 2004.03.11, 例1-4 & WO 2002/018474 A1 & US 2005/101667 A1 & EP 1313787 A1 & CN 1462288 A	12
A	JP 2006-257151 A (富士写真フイルム株式会社) 2006.09.28, 特許 請求の範囲, [0028]-[0032], [0065]-[0080], [0085]-[0089] & WO 2006/098380 A1 & EP 1867704 A1 & US 2008/134938 A1 & JP 2006-257152 A	1-16
A	JP 2002-241777 A (日清製油株式会社) 2002.08.28, 特許請求の範 囲, [0022]-[0024], 実施例5,6 (ファミリーなし)	1-16

## 発明の属する分野の分類

C10M105/42(2006.01)i, C08G63/668(2006.01)i, C10M129/78(2006.01)i,  
C10N20/04(2006.01)n, C10N40/02(2006.01)n, C10N40/04(2006.01)n, C10N40/08(2006.01)n,  
C10N40/13(2006.01)n, C10N40/18(2006.01)n, C10N40/20(2006.01)n, C10N40/25(2006.01)n,  
C10N40/30(2006.01)n, C10N40/36(2006.01)n, C10N50/10(2006.01)n