

(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
2020年3月19日(19.03.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/054337 A1

(51) 国際特許分類:

C10M 125/02 (2006.01) C10M 125/10 (2006.01)
C10M 101/02 (2006.01) C10M 169/04 (2006.01)
C10M 105/06 (2006.01) C10N 10/08 (2006.01)
C10M 105/38 (2006.01) C10N 20/06 (2006.01)
C10M 107/02 (2006.01) C10N 30/06 (2006.01)
C10M 107/34 (2006.01) C10N 40/02 (2006.01)

(71) 出願人: 株式会社ダイセル (DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300011 大阪府大阪市北区大深町3番1号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 木本訓弘 (KIMOTO, Norihiro); 〒1088230 東京都港区港南2-18-1 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP). 後藤友尋 (GOTO, Tomohiro); 〒1088230 東京都港区港南2-18-1 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP). 梅本浩一 (UMEMOTO, Kouichi); 〒1088230 東京都港区港南2-18-1 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/032575

(22) 国際出願日: 2019年8月21日(21.08.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

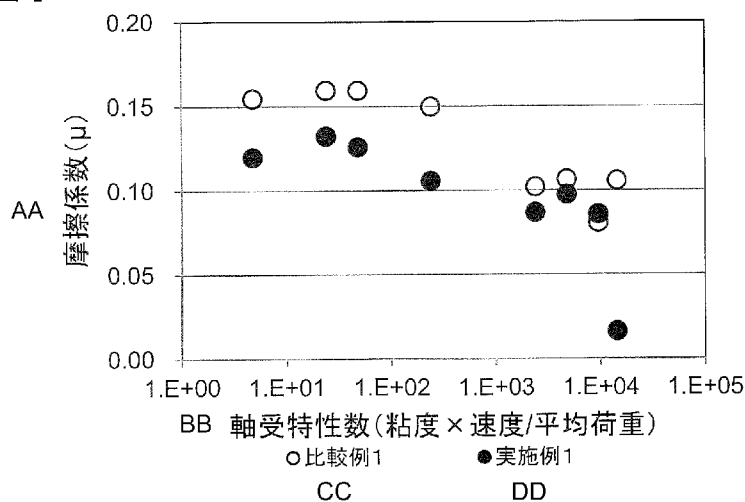
(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2018-169387 2018年9月11日(11.09.2018) JP

(54) Title: LUBRICANT COMPOSITION

(54) 発明の名称: 潤滑剤組成物

[図1]



AA Coefficient of friction (μ)
BB Bearing characteristic number (viscosity × speed/average load)
CC Comparative example 1
DD Example 1

(57) Abstract: Provided is a lubricant composition that can reduce the coefficient of friction in a boundary lubrication region, suppresses seizing of a sliding member, reduces the amount of wear on the sliding member, and can expand a mixture lubrication region and a fluid lubrication region. This lubricant composition includes: an organic dispersion medium that serves as a lubrication base; surface-modified nanodiamond particles that have a silane compound bonded to a surface thereof; and zirconia. The organic dispersion medium that serves as a lubrication base is preferably one or more substances selected from the group consisting of polyol esters, poly- α -olefins, mineral oils, alkylbenzenes, and

(74) 代理人: 特許業務法人後藤特許事務所(GOTO & CO.); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町2番18号 Osaka (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, 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 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

polyalkylene glycols.

(57) 要約: 境界潤滑領域における摩擦係数を低減でき、摺動部材の焼き付きを抑制し、摺動部材の摩耗量を低減し、混合潤滑領域及び流体潤滑領域を広げることが可能な潤滑剤組成物を提供する。潤滑基剤としての有機分散媒と、シラン化合物が表面に結合した表面修飾ナノダイヤモンド粒子と、ジルコニアとを含む潤滑剤組成物。前記潤滑基剤としての有機分散媒は、ポリオールエステル、ポリ α -オレフィン、鉱油、アルキルベンゼン、及びポリアルキレングリコールからなる群より選択された1以上であることが好ましい。

明 細 書

発明の名称：潤滑剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、潤滑剤組成物に関する。より詳細には、本発明は、潤滑基剤としての有機分散媒中にナノダイヤモンド粒子が分散した潤滑剤組成物に関する。本願は、2018年9月11日に日本に出願した特願2018-169387号の優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 相対的に擦れあいながら滑り合う部分（摺動部）を有する機械では、摺動部の摩耗や発熱を抑制するために、摺動部の摩擦係数を低減させる方策がとられている。上記方策として、例えば、潤滑剤の使用や摺動部材の表面加工などが行われている。上記潤滑剤の使用により摩擦係数を低減させる方法において、摩擦係数を低減させるための潤滑剤として、例えば、低粘度化された基油を用いた潤滑剤、微粒子を添加した潤滑剤などが知られている（特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2009-215531号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ここで、潤滑剤を用いた場合の摺動部の摩擦係数は、ストライベック曲線で示されるように、潤滑剤の粘度、摺動速度、及び荷重に応じて、流体潤滑領域、混合潤滑領域、及び境界潤滑領域にわたって変化する。流体潤滑領域では、摺動部材同士が連続した潤滑剤膜で隔てられており、摺動部材間の距離は摺動部材の表面粗さに比べかなり大きい。このため、流体潤滑領域における摩擦抵抗は主に潤滑剤の内部摩擦によるものである。流体潤滑領域から、荷重が増し、摺動速度の低下又は温度上昇により潤滑剤膜が薄くなるにつ

れ、摩擦係数は急激に増大していき、混合潤滑領域を経て境界潤滑領域へと変動する。境界潤滑領域では、部材同士の固体接触の頻度が高くなり、潤滑剤膜により支えられている部分は極端に少なくなっている。このため、境界潤滑領域では、潤滑剤の耐摩耗性などの物性よりも、主に摺動部材の表面物性が摩擦抵抗に影響する。

[0005] しかしながら、低粘度化された基油を用いた従来の潤滑剤によれば、流体潤滑領域では摩擦係数が低下するものの、境界潤滑領域では摺動部材に焼き付きが発生する、摺動部材の摩耗が生じるという問題があった。一方、微粒子を添加した従来の潤滑剤によれば、摩擦係数が低下することがあるが、荷重が大きくかかった場合、急激に境界潤滑領域に変動するため、混合潤滑領域及び流体潤滑領域が狭い傾向があった。

[0006] 従って、本発明の目的は、境界潤滑領域における摩擦係数を低減でき、摺動部材の焼き付きを抑制し、摺動部材の摩耗量を低減し、混合潤滑領域及び流体潤滑領域を広げることが可能な潤滑剤組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、潤滑基剤としての有機分散媒と、シラン化合物が表面に結合した表面修飾ナノダイヤモンド粒子と、ジルコニアとを含む潤滑剤組成物を用いることにより、境界潤滑領域における摩擦係数を低減でき、摺動部材の焼き付きを抑制し、摺動部材の摩耗量を低減し、混合潤滑領域及び流体潤滑領域を広げることが可能であることを見出した。本発明はこれらの知見に基づいて完成させたものである。

[0008] すなわち、本発明は、潤滑基剤としての有機分散媒と、シラン化合物が表面に結合した表面修飾ナノダイヤモンド粒子と、ジルコニアとを含む潤滑剤組成物を提供する。

[0009] 上記潤滑基剤としての有機分散媒は、ポリオールエステル、ポリ α -オレフィン、鉱油、アルキルベンゼン、及びポリアルキレングリコールからなる群より選択された1以上であることが好ましい。

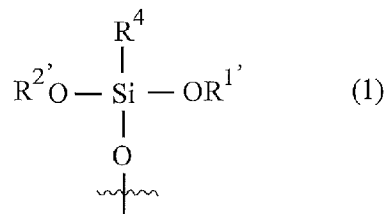
[0010] 上記潤滑剤組成物において、ナノダイヤモンド粒子の平均分散粒子径 D_{50} は $4 \sim 80 \text{ nm}$ であることが好ましい。

[0011] 上記潤滑剤組成物は上記表面修飾ナノダイヤモンド粒子の含有割合が $0.01 \sim 5.0$ 質量%であってもよい。また、上記表面修飾ナノダイヤモンド粒子の含有割合が $0.1 \sim 2000$ 質量ppmであってもよい。

[0012] 上記潤滑剤組成物はジルコニアの含有割合が $0.01 \sim 7.5$ 質量%であってもよい。また、ジルコニアの含有割合が $0.1 \sim 3000$ 質量ppmであってもよい。

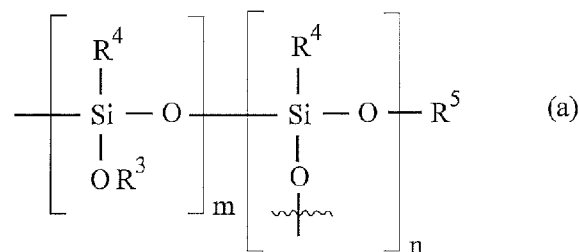
[0013] 上記表面修飾ナノダイヤモンド粒子は、下記式 (1)

[化1]



[式 (1) 中、 R^4 は、炭素数 $4 \sim 25$ の脂肪族炭化水素基を示す。 $\text{R}^{1'}$ 、 $\text{R}^{2'}$ は同一又は異なって、水素原子、炭素数 $1 \sim 3$ の脂肪族炭化水素基、又は下記式 (a)

[化2]



(式 (a) 中、 R^4 は上記に同じ。 R^3 、 R^5 は同一又は異なって、水素原子、又は炭素数 $1 \sim 3$ の脂肪族炭化水素基を示す。 m 、 n は同一又は異なって、 0 以上の整数を示す。なお、ケイ素原子から左に伸びる結合手が酸素原子に結合する。また、波線が付された結合手はナノダイヤモンド粒子の表面に結合

する)

で表される基である。式中の波線が付された結合手がナノダイヤモンド粒子の表面に結合する]

で表される基で表面修飾されたナノダイヤモンド粒子であることが好ましい。
。

発明の効果

[0014] 本発明の潤滑剤組成物によれば、境界潤滑領域における摩擦係数を低減でき、摺動部材の焼き付きを抑制し、摺動部材の摩耗量を低減し、混合潤滑領域及び流体潤滑領域を広げることができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]実施例1及び比較例1について、軸受特性数と摩擦係数の関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明の潤滑剤組成物は、潤滑基剤としての有機分散媒と、シラン化合物が表面に結合した表面修飾ナノダイヤモンド粒子と、ジルコニアとを含む。

[0017] (表面修飾ナノダイヤモンド粒子)

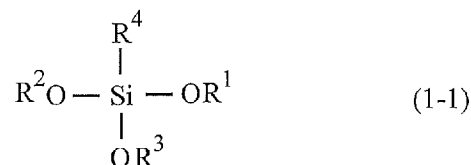
本発明の潤滑剤組成物はシラン化合物が表面に結合した表面修飾ナノダイヤモンド粒子(表面修飾ND粒子)を含む。上記表面修飾ND粒子を用いることにより、ナノダイヤモンド粒子(ND粒子)の分散性に優れ、潤滑基剤としての有機分散媒中にナノ分散しやすい。上記表面修飾ND粒子は、一種のみを用いてもよいし二種以上を用いてもよい。

[0018] 上記シラン化合物としては、加水分解性基及び脂肪族炭化水素基を有することが好ましい。ND粒子の表面修飾に用いるシラン化合物は、一種のみであってもよいし、二種以上であってもよい。

[0019] 上記シラン化合物としては、中でも、下記式(1-1)で表される化合物を少なくとも含有することが好ましい。

[0020]

[化3]



[0021] 上記式（１－１）中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、同一又は異なって、炭素数１～３の脂肪族炭化水素基を示す。 R^4 は脂肪族炭化水素基を示す。

[0022] 上記 R^1 、 R^2 、 R^3 における炭素数１～３の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル基等の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基；ビニル、アリル基等の直鎖状又は分岐鎖状アルケニル基；エチニル基、プロピニル基等のアルキニル基などが挙げられる。中でも、直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が好ましい。

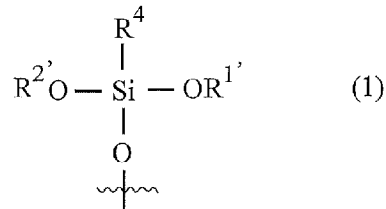
[0023] 上記 R^4 は脂肪族炭化水素基であり、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、*n*-オクチル、２-エチルヘキシル、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル、ラウリル、ミリスチル、イソミリスチル、ブチルオクチル、イソセチル、ヘキシルデシル、ステアリル（オクタデシル）、イソステアリル、オクチルデシル、オクチルドデシル、イソベヘニル基等の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基；ビニル、アリル、１-ブテニル、７-オクテニル、８-ノネニル、９-デセニル、１１-ドデセニル、オレイル基等の直鎖状又は分岐鎖状アルケニル基；エチニル、プロピニル、デシニル、ペンタデシニル、オクタデシニル基等の直鎖状又は分岐鎖状アルキニル基などが挙げられる。

[0024] R^4 は、中でも、親油性がより高く、また、より大きな立体障害となり得ることから凝集抑制効果に優れ、より高度の分散性を付与することができる点で、炭素数４以上の脂肪族炭化水素基が好ましく、特に好ましくは炭素数６以上の脂肪族炭化水素基である。なお、脂肪族炭化水素基の炭素数の上限は、例えば２５、好ましくは２０、より好ましくは１２である。また、脂肪族

炭化水素基としては、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基若しくはアルケニル基が好ましく、特に好ましくは直鎖状又は分岐鎖状アルキル基である。

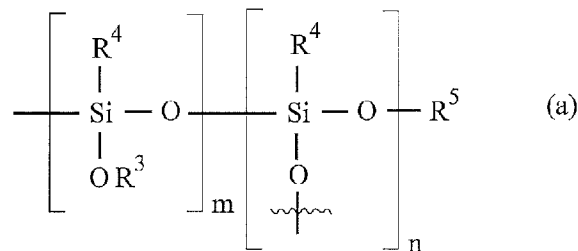
[0025] 従って、上記表面修飾ND粒子としては、例えば、下記式(1)で表される基で表面修飾された構造を有するND粒子が挙げられる。

[0026] [化4]



[0027] 上記式(1)中、 R^4 は脂肪族炭化水素基を示す。 $\text{R}^{1'}$ 、 $\text{R}^{2'}$ は同一又は異なって、水素原子、炭素数1～3の脂肪族炭化水素基、又は下記式(a)で表される基である。式中の波線が付された結合手がナノダイヤモンド粒子の表面に結合する。

[0028] [化5]



[0029] 上記式(a)中、 R^4 は脂肪族炭化水素基を示す。 R^3 、 R^5 は同一又は異なって、水素原子、又は炭素数1～3の脂肪族炭化水素基を示す。 m 、 n は同一又は異なって、0以上の整数を示す。なお、ケイ素原子から左にのびる結合手が酸素原子に結合する。また、波線が付された結合手はND粒子の表面に結合する。

[0030] 上記式(1)中の $\text{R}^{1'}$ 、 $\text{R}^{2'}$ 、 R^3 、 R^5 における炭素数1～3の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル基等の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基；ビニル、アリル基等の直鎖状又は分岐鎖

状アルケニル基；エチニル基、プロピニル基等の直鎖状又は分岐鎖状アルキニル基などが挙げられる。中でも、直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が好ましい。

[0031] 上記式(1)中の R^4 は式(1-1)中の R^4 に対応する。すなわち、上記式(1)中の R^4 は、炭素数4以上の脂肪族炭化水素基であることが好ましく、特に好ましくは炭素数6以上の脂肪族炭化水素基である。なお、脂肪族炭化水素基の炭素数の上限は、例えば25、好ましくは20、より好ましくは12である。また、脂肪族炭化水素基としては、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基若しくはアルケニル基が好ましく、特に好ましくは直鎖状又は分岐鎖状アルキル基である。

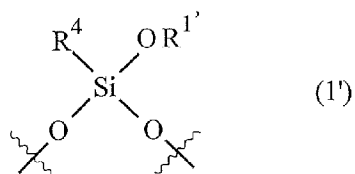
[0032] R^4 が、炭素数が4以上の脂肪族炭化水素基であると、潤滑基剤である有機分散媒に対する親和性を示し、また、より大きな立体障害となり得ることから凝集抑制効果に優れ、さらに、酸素原子を含む基(式(1)中の $OR^{1'}$ 基と $OR^{2'}$ 基)が潤滑基剤である有機分散媒に対する親和性を示すため、潤滑基剤に対する親和性に優れ、潤滑剤組成物中においてよりいっそう優れた分散性を発揮することができ、境界潤滑領域における摩擦係数低減効果により優れる。

[0033] m 、 n は括弧内に示される構成単位の数であり、同一又は異なって0以上の整数を示す。 m 、 n が2以上である場合、2個以上の構成単位の結合方法としては、ランダム、交互、ブロックの何れであってもよい。

[0034] 上記表面修飾ND粒子は、上記式(1)で表される基以外にも、例えば下記式(1')で表される基、アミノ基、水酸基、カルボキシル基等などのその他の官能基を有していてもよい。上記その他の官能基は、一種のみであってもよく、二種以上であってもよい。

[0035]

[化6]



[0036] 上記式（1'）中、 $\text{R}^{1'}$ 、 R^4 は上記に同じ。式中の波線が付された結合手がナノダイヤモンド粒子の表面に結合する。

[0037] 表面処理を施す化合物としてシラン化合物（特に、上記式（1-1）で表される化合物）を使用した場合、上記化合物は、例えば上記式（1-1）中の OR^1 基、 OR^2 基、 OR^3 基などの加水分解性アルコキシシリル基が容易に加水分解してシラノール基を形成するため、例えばシラノール基のうちの1個がND粒子の表面に存在する水酸基と脱水縮合して共有結合を形成すると共に、残りの2個のシラノール基に、他のシラン化合物のシラノール基が縮合してシロキサン結合（ $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ）を形成することができ、ND粒子に潤滑基剤である有機分散媒に対する親和性を付与することができ、本発明の潤滑剤組成物中において、よりいっそう優れた分散性を発揮することができる。

[0038] （有機分散媒）

本発明の潤滑剤組成物は潤滑基剤としての有機分散媒を含む。潤滑基剤である有機分散媒としては、潤滑基剤として用いられる公知乃至慣用の有機溶媒を用いることができる。上記潤滑基剤としての有機分散媒としては、例えば、ポリフェニルエーテル、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、エステル油、グリコール系合成油、ポリオレフィン系合成油、鉱油などが挙げられる。より具体的には、ポリ α -オレフィン、エチレン- α -オレフィン共重合体、ポリブデン、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、ポリアルキレングリコール、ポリフェニルエーテル、アルキル置換ジフェニルエーテル、ポリオールエステル、二塩基酸エステル、炭酸エステル、リン酸エステル、シリコーン油、フッ素化油、GTL（Gas to Liquids）、鉱油などが挙げ

られる。上記潤滑基剤としての有機分散媒は、一種のみを用いてもよいし、二種以上を用いてもよい。

[0039] 上記潤滑基剤としての有機分散媒としては、中でも、摺動部材の摩耗量低減効果により優れる観点から、ポリオールエステル、ポリ α -オレフィン、鉱油、アルキルベンゼン、ポリアルキレングリコールが好ましい。

[0040] (ジルコニア)

本発明の潤滑剤組成物はジルコニアを含む。上記表面修飾ND粒子とジルコニアを含む本発明の潤滑剤組成物は、境界潤滑領域における摩擦係数の低減効果に優れ、摺動部材の焼き付きを抑制し、摺動部材の摩耗量を低減し、混合潤滑領域及び流体潤滑領域を広げることが可能となる。ジルコニアは、一種のみを用いてもよいし、二種以上を用いてもよい。

[0041] 本発明の潤滑剤組成物中の上記表面修飾ND粒子の含有割合は、例えば0.01～5.0質量%、好ましくは0.1～4.0質量%、より好ましくは0.25～3.0質量%、さらに好ましくは0.5～2.0質量%である。また、本発明の潤滑剤組成物中の上記表面修飾ND粒子の含有割合は、例えば0.1～2000質量ppmであってもよく、好ましくは0.2～1000質量ppm、より好ましくは0.5～500質量ppm、さらに好ましくは1.0～100質量ppmであってもよい。本発明の潤滑剤組成物はND粒子の分散性に優れるため、このような二段階の含有割合においても潤滑基剤としての有機分散媒中の分散性に優れる。このため、例えば本発明の潤滑剤組成物中の上記表面修飾ND粒子の含有割合について、流通時は0.01～5.0質量%とし、使用時は0.1～2000質量ppmとするなど、流通時と使用時とで異なるものとすることができる。また、上記含有割合が0.1～2000質量ppmであると、境界潤滑領域における摩擦係数の低減、摺動部材の焼き付きの抑制、摺動部材の摩耗量の低減、混合潤滑領域及び流体潤滑領域の拡張といった効果がより優れる。

[0042] 上記表面修飾ND粒子の含有割合は、350nmにおける吸光度より算出することができる。なお、上記表面修飾ND粒子の含有割合が低濃度（例え

ば2000質量ppm以下)である場合、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP発光分光分析法)によりND粒子の表面に結合したシラン化合物におけるSiを検出し、含有割合が既知である分散液を基準としてSiの検出量に基づき求めることができる。

[0043] 本発明の潤滑剤組成物中のジルコニアの含有割合は、例えば0.01～7.5質量%、好ましくは0.1～6.0質量%、より好ましくは0.25～4.5質量%、さらに好ましくは0.5～3.0質量%である。また、本発明の潤滑剤組成物中のジルコニアの含有割合は、例えば0.1～3000質量ppmであってもよく、好ましくは0.2～1500質量ppm、より好ましくは0.5～750質量ppm、さらに好ましくは1～150質量ppmであってもよい。本発明の潤滑剤組成物はND粒子の分散性に優れるため、このような二段階の含有割合においても潤滑基剤としての有機分散媒中の分散性に優れる。このため、例えば本発明の潤滑剤組成物中のジルコニアの含有割合について、流通時は0.01～7.5質量%とし、使用時は0.1～3000質量ppmとするなど、流通時と使用時とで異なるものとすることができる。また、上記含有割合が3000質量ppm以下であると、ジルコニアによる摺動部材の摩耗促進のおそれを低減することができる。

[0044] ジルコニアの含有割合は、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP発光分光分析法)によりZrを検出し、含有割合が既知である分散液を基準としてZrの検出量に基づき求めることができる。

[0045] 本発明の潤滑剤組成物におけるジルコニアと上記表面修飾ND粒子の質量比[前者/後者]は、例えば0.2～3.0であり、好ましくは0.5～2.0、より好ましくは1.0～1.5である。上記質量比が0.2以上であると、ジルコニアを含むことによる効果をより充分に発揮することができる。上記質量比が3.0以下であると、上記表面修飾ND粒子による効果をより充分に発揮することができる。

[0046] 本発明の潤滑剤組成物中の溶媒の含有割合は、例えば90～99.9999質量%である。そして、溶媒の総量における潤滑基剤としての有機分散媒

の含有割合は、例えば60質量%以上、好ましくは70質量%以上、さら好ましくは80質量%以上、特に好ましくは90質量%以上である。

[0047] 本発明の潤滑剤組成物は、上記有機分散媒中に上記表面修飾ナノダイヤモンド及びジルコニアが分散している。本発明の潤滑剤組成物中におけるND粒子の平均分散粒子径(D50、メディアン径)は、2~100nmが好ましく、より好ましくは4~80nm、さらに好ましくは6~60nm、さらに好ましくは10~40nm、特に好ましくは11~30nmである。上記平均分散粒子径は、動的光散乱法によって測定することができる。ND粒子の平均分散粒子径が上記範囲内であると、潤滑剤組成物におけるND粒子の分散性に優れ、境界潤滑領域における摩擦係数を十分に低減できる。

[0048] 本発明の潤滑剤組成物中の上記表面修飾ND粒子の含有割合が0.01~5.0質量%である場合、本発明の潤滑剤組成物中におけるND粒子の平均分散粒子径(D50)は、特に、2~50nmが好ましく、より好ましくは4~30nm、さらに好ましくは6~25nm、特に好ましくは10~20nmである。

[0049] 本発明の潤滑剤組成物中の上記表面修飾ND粒子の含有割合が0.1~2000質量ppmである場合、本発明の潤滑剤組成物中におけるND粒子の平均分散粒子径(D50)は、特に、5~100nmが好ましく、より好ましくは8~80nm、さらに好ましくは10~60nm、さらに好ましくは15~40nm、特に好ましくは18~35nmである。

[0050] 本発明の潤滑剤組成物は、ヘイズ値が5以下であることが好ましく、より好ましくは3以下、さらに好ましくは1以下である。本発明の潤滑剤組成物はND粒子の分散性に優れるため、上記ヘイズ値の潤滑剤組成物を得ることができる。上記ヘイズ値は、JIS K 7136に基づいて測定することができる。

[0051] 本発明の潤滑剤組成物は、上記表面修飾ND粒子、ジルコニア、及び潤滑基剤としての有機分散媒のみからなるものであってもよく、その他の成分を含有していてもよい。その他の成分としては、例えば、上記表面修飾ND粒

子以外のND粒子、界面活性剤、増粘剤、カップリング剤、分散剤、防錆剤、腐食防止剤、凝固点降下剤、消泡剤、耐摩耗添加剤、防腐剤、着色料などが挙げられる。上記その他の成分の含有割合は、本発明の潤滑剤組成物総量に対して、例えば30質量%以下、好ましくは20質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下、特に好ましくは1質量%以下である。従って、上記表面修飾ND粒子、ジルコニア、及び潤滑基剤としての有機分散媒の合計の含有割合は、本発明の潤滑剤組成物総量に対して、例えば70質量%以上、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上、特に好ましくは99質量%以上である。

[0052] (潤滑剤組成物の製造方法)

本発明の潤滑剤組成物は、例えば、潤滑基剤としての有機分散媒中に上記表面修飾ND粒子及びジルコニア、さらに必要に応じてその他の成分を混合し、分散させることで製造することができる。なお、有機分散媒中において、表面処理を施すシラン化合物をND粒子に反応させる工程（修飾化工程）を経て製造してもよい。この場合、修飾化工程に用いた溶媒をそのまま潤滑剤組成物における有機分散媒としてもよいし、修飾化工程の後に溶媒交換を行ってもよい。

[0053] 上記修飾化工程において、ND粒子中にND粒子が凝着して二次粒子を形成したND粒子凝集体が含まれる場合には、表面処理を施すシラン化合物とND粒子との反応を、ND粒子を解砕若しくは分散化しつつ行うことが好ましい。これにより、ND粒子凝集体を一次粒子にまで解砕することができ、ND一次粒子の表面を修飾することができ、結果として潤滑剤組成物中の表面修飾ND粒子の分散性を向上することが可能となるからである。

[0054] 修飾化工程における反応に供するND粒子と表面処理を施すシラン化合物との質量比（前者：後者）は、例えば2：1～1：20である。また、表面処理を施す際の上記有機分散媒中のND粒子の濃度は、例えば0.5～10質量%であり、上記化合物の濃度は、例えば5～40質量%である。

- [0055] 表面処理のための反応時間は、例えば4～20時間である。また、上記反応は、発生する熱を、氷水などを用いて冷却しながら行うことが好ましい。
- [0056] ND粒子を解砕若しくは分散化する方法としては、例えば、高剪断ミキサー、ハイシアーミキサー、ホモミキサー、ボールミル、ビーズミル、高圧ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、コロイドミル、ジェットミルなどにより処理する方法が挙げられる。中でも、解砕メディア（例えば、ジルコニアビーズなど）の存在下で超音波処理を施すことが好ましい。なお、解砕メディアとしてジルコニアビーズを用いることで結果としてジルコニアを含む潤滑剤組成物を得ることもできる。
- [0057] 上記解砕メディア（例えば、ジルコニアビーズなど）の直径は、例えば15～500 μm 、好ましくは15～300 μm 、特に好ましくは15～100 μm である。
- [0058] また、修飾化工程において潤滑基剤としてのものではない有機分散媒を用いた場合、一旦上記表面修飾ND粒子の分散液を得た後で、エバポレーターなどで分散液中の有機分散媒を留去した後、新たに潤滑基剤としての有機分散媒を混合して攪拌する、すなわち有機分散媒の交換によっても製造することができる。修飾化工程で表面修飾ND粒子がナノ分散した分散液を得た後、ND粒子を乾燥粉体とすることなく有機分散媒を潤滑基剤としての有機分散媒に交換する方法を採用すること、また、修飾化工程で使用した有機分散媒と潤滑基剤としての有機分散媒との濡れ性や溶解性を考慮して両有機分散媒を適宜選択することで、ND粒子が潤滑基剤としての有機分散媒中にナノ分散しやすくなる。
- [0059] 以上のようにして、上記表面修飾ND粒子及びジルコニアが潤滑基剤としての有機溶媒中に分散した潤滑剤組成物が得られる。
- [0060] なお、表面処理前のND粒子は、例えば爆轟法によって製造することができる。上記爆轟法には、空冷式爆轟法、水冷式爆轟法が挙げられる。中でも、空冷式爆轟法が水冷式爆轟法よりも一次粒子が小さいND粒子を得ることができる点で好ましい。

[0061] 爆轟は大気雰囲気下で行ってもよく、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、二酸化炭素雰囲気などの不活性ガス雰囲気下で行ってもよい。

[0062] ND粒子の製造方法の一例を以下に説明するが、上記表面修飾ND粒子の作製に使用するND粒子は以下の製造方法によって得られるものに限定されない。

[0063] (生成工程)

成形された爆薬に電気雷管が装着されたものを爆轟用の耐圧性容器の内部に設置し、容器内において大気組成の常圧の気体と使用爆薬とが共存する状態で、容器を密閉する。容器は例えば鉄製で、容器の容積は例えば0.5～40 m³である。爆薬としては、トリニトロトルエン (TNT) とシクロトリメチレントリニトロアミンすなわちヘキソーゲン (RDX) との混合物を使用することができる。TNTとRDXの質量比 (TNT/RDX) は、例えば40/60～60/40の範囲である。

[0064] 生成工程では、次に、電気雷管を起爆させ、容器内で爆薬を爆轟させる。爆轟とは、化学反応に伴う爆発のうち反応の生じる火炎面が音速を超えた高速で移動するものをいう。爆轟の際、使用爆薬が部分的に不完全燃焼を起こして遊離した炭素を原料として、爆発で生じた衝撃波の圧力とエネルギーの作用によってND粒子が生成する。生成したND粒子は、隣接する一次粒子ないし結晶子の間がファンデルワールス力の作用に加えて結晶面間クーロン相互作用が寄与して非常に強固に集成し、凝着体を形成する。

[0065] 生成工程では、次に、室温において24時間程度放置することにより放冷し、容器及びその内部を降温させる。この放冷の後、容器の内壁に付着しているND粒子粗生成物 (上述のようにして生成したND粒子の凝着体及び煤を含む) をヘラで掻き取る作業を行い、ND粒子粗生成物を回収する。以上のような方法によって、ND粒子の粗生成物 (ND粒子粗生成物) を得ることができる。また、以上のようなナノダイヤモンド生成工程を必要回数行うことによって、所望量のND粒子粗生成物を取得することが可能である。

[0066] (酸処理工程)

酸処理工程では、原料であるND粒子粗生成物に例えば水溶媒中で強酸を作用させて金属酸化物を除去する。爆轟法で得られるND粒子粗生成物には金属酸化物が含まれやすく、この金属酸化物は、爆轟法に使用される容器などに由来するFe、Co、Niなどの酸化物である。例えば水溶媒中で強酸を作用させることにより、ND粒子粗生成物から金属酸化物を溶解・除去することができる（酸処理）。この酸処理に用いられる強酸としては、鉍酸が好ましく、例えば、塩酸、フッ化水素酸、硫酸、硝酸、王水が挙げられる。上記強酸は、一種を用いてもよいし、二種以上を用いてもよい。酸処理で使用される強酸の濃度は例えば1～50質量%である。酸処理温度は例えば70～150℃である。酸処理時間は例えば0.1～24時間である。また、酸処理は、減圧下、常圧下、又は加圧下で行うことが可能である。このような酸処理の後、例えばデカンテーションにより、固形分（ナノダイヤモンド凝着体を含む）の水洗を行う。沈殿液のpHが例えば2～3に至るまで、デカンテーションによる当該固形分の水洗を反復して行うのが好ましい。爆轟法で得られるND粒子粗生成物における金属酸化物の含有量が少ない場合には、以上のような酸処理を省略してもよい。

[0067] （酸化処理工程）

酸化処理工程は、酸化剤を用いてND粒子粗生成物からグラファイトを除去する工程である。爆轟法で得られるND粒子粗生成物にはグラファイト（黒鉛）が含まれるが、このグラファイトは、使用爆薬が部分的に不完全燃焼を起こして遊離した炭素のうちND粒子結晶を形成しなかった炭素に由来する。ND粒子粗生成物に、水溶媒中で酸化剤を作用させることにより、ND粒子粗生成物からグラファイトを除去することができる。また、酸化剤を作用させることにより、ND粒子表面にカルボキシル基や水酸基などの酸素含有基を導入することができる。

[0068] この酸化処理に用いられる酸化剤としては、例えば、クロム酸、無水クロム酸、二クロム酸、過マンガン酸、過塩素酸、硝酸、これらの混合物や、これらから選択される少なくとも1種の酸と他の酸（例えば硫酸など）との混

酸、これらの塩が挙げられる。中でも、混酸（特に、硫酸と硝酸との混酸）を使用することが、環境に優しく、且つグラファイトを酸化・除去する作用に優れる点で好ましい。

[0069] 上記混酸における硫酸と硝酸との混合割合（前者／後者；質量比）は、例えば60／40～95／5であることが、常圧付近の圧力（例えば、0.5～2 atm）の下でも、例えば130℃以上（特に好ましくは150℃以上）。なお、上限は、例えば200℃）の温度で、効率よくグラファイトを酸化して除去することができる点で好ましい。下限は、好ましくは65／35、より好ましくは70／30である。また、上限は、好ましくは90／10、より好ましくは85／15、さらに好ましくは80／20である。上記混合割合が60／40以上であると、高沸点を有する硫酸の含有量が高いため、常圧付近の圧力下では、反応温度が例えば120℃以上となり、グラファイトの除去効率が向上する傾向がある。上記混合割合が95／5以下であると、グラファイトの酸化に大きく貢献する硝酸の含有量が多くなるため、グラファイトの除去効率が向上する傾向がある。

[0070] 酸化剤（特に、上記混酸）の使用量は、ND粒子粗生成物1質量部に対して例えば10～50質量部、好ましくは15～40質量部、より好ましくは20～40質量部である。また、上記混酸中の硫酸の使用量は、ND粒子粗生成物1質量部に対して例えば5～48質量部、好ましくは10～35質量部、より好ましくは15～30質量部である。また、上記混酸中の硝酸の使用量は、ND粒子粗生成物1質量部に対して例えば2～20質量部、好ましくは4～10質量部、より好ましくは5～8質量部である。

[0071] また、酸化剤として上記混酸を使用する場合、混酸と共に触媒を使用してもよい。触媒を使用することにより、グラファイトの除去効率を一層向上させることができる。上記触媒としては、例えば、炭酸銅（II）などが挙げられる。触媒の使用量は、ND粒子粗生成物100質量部に対して例えば0.01～10質量部程度である。

[0072] 酸化処理温度は例えば100～200℃である。酸化処理時間は例えば1

～24時間である。酸化処理は、減圧下、常圧下、又は加圧下で行うことが可能である。

[0073] (アルカリ過水処理工程)

上記酸化処理工程を経た後であっても、ND粒子に除去しきれなかった金属酸化物が残存する場合は、一次粒子間が非常に強く相互作用して集成している凝着体(二次粒子)の形態をとる。このような場合には、ND粒子に対して水溶媒中でアルカリ及び過酸化水素を作用させてもよい。これにより、ND粒子に残存する金属酸化物を除去することができ、凝着体から一次粒子の分離を促進することができる。この処理に用いられるアルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、アンモニア、水酸化カリウムなどが挙げられる。アルカリ過水処理において、アルカリの濃度は例えば0.1～10質量%であり、過酸化水素の濃度は例えば1～15質量%であり、処理温度は例えば40～100℃であり、処理時間は例えば0.5～5時間である。また、アルカリ過水処理は、減圧下、常圧下、又は加圧下で行うことが可能である。

[0074] 上記酸化処理工程あるいは上記アルカリ過水処理工程の後、例えばデカンテーションにより上澄みを除去することが好ましい。また、デカンテーションの際には、固形分の水洗を行うことが好ましい。水洗当初の上澄み液は着色しているが、上澄み液が目視で透明になるまで、当該固形分の水洗を反復して行うことが好ましい。

[0075] (解砕処理工程)

ND粒子には、必要に応じて、解砕処理を施してもよい。解砕処理には、例えば、高剪断ミキサー、ハイシアーミキサー、ホモミキサー、ボールミル、ビーズミル、高圧ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、コロイドミルなどを使用することができる。なお、解砕処理は湿式(例えば、水等に懸濁した状態での解砕処理)で行ってもよいし、乾式で行ってもよい。乾式で行う場合は、解砕処理前に乾燥工程を設けることが好ましい。

[0076] (乾燥工程)

上記アルカリ過水処理工程の後、乾燥工程を設けることが好ましい。例え

ば、上記アルカリ過水処理工程を経て得られたND粒子含有溶液から噴霧乾燥装置やエバポレーターなどを使用して液分を蒸発させた後、これによって生じる残留固形分を乾燥用オーブン内での加熱乾燥によって乾燥させる。加熱乾燥温度は、例えば40～150℃である。このような乾燥工程を経ることにより、ND粒子が得られる。

[0077] また、ND粒子には、必要に応じて、気相にて酸化処理（例えば酸素酸化）や還元処理（例えば水素化処理）を施してもよい。気相にて酸化処理を施すことにより、表面にC=O基を多く有するND粒子が得られる。また、気相にて還元処理を施すことにより、表面にC-H基を多く有するND粒子が得られる。

実施例

[0078] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明は実施例により限定されるものではない。

[0079] 実施例1

下記工程を経て、表面修飾ND粒子及び潤滑剤組成物を製造した。

[0080] （表面修飾ND粒子の作製）

まず、爆轟法によるナノダイヤモンドの生成工程を行った。本工程では、まず、成形された爆薬に電気雷管が装着されたものを爆轟用の耐圧性容器の内部に設置して容器を密閉した。容器は鉄製で、容器の容積は15m³である。爆薬としては、TNTとRDXとの混合物0.50kgを使用した。この爆薬におけるTNTとRDXの質量比（TNT/RDX）は、50/50である。次に、電気雷管を起爆させ、容器内で爆薬を爆轟させた（爆轟法によるナノダイヤモンドの生成）。次に、室温での24時間の放置により、容器およびその内部を降温させた。この放冷の後、容器の内壁に付着しているナノダイヤモンド粗生成物（上記爆轟法で生成したナノダイヤモンド粒子の凝着体と煤を含む）をヘラで掻き取る作業を行い、ナノダイヤモンド粗生成物を回収した。

[0081] 上述のような生成工程を複数回行うことによって取得されたナノダイヤモ

ンド粗生成物に対し、次に、酸処理工程を行った。具体的には、当該ナノダイヤモンド粗生成物200gに6Lの10質量%塩酸を加えて得られたスラリーに対し、常圧条件での還流下で1時間の加熱処理を行った。この酸処理における加熱温度は85～100℃である。次に、冷却後、デカンテーションにより、固形分（ナノダイヤモンド凝着体と煤を含む）の水洗を行った。沈殿液のpHが低pH側から2に至るまで、デカンテーションによる当該固形分の水洗を反復して行った。

[0082] 次に、酸化処理工程を行った。具体的には、酸処理後のデカンテーションを経て得た沈殿液（ナノダイヤモンド凝着体を含む）に、6Lの98質量%硫酸と1Lの69質量%硝酸とを加えてスラリーとした後、このスラリーに対し、常圧条件での還流下で48時間の加熱処理を行った。この酸化処理における加熱温度は140～160℃である。次に、冷却後、デカンテーションにより、固形分（ナノダイヤモンド凝着体を含む）の水洗を行った。水洗当初の上澄み液は着色しているところ、上澄み液が目視で透明になるまで、デカンテーションによる当該固形分の水洗を反復して行った。

[0083] 次に、上述の水洗処理を経て得られたナノダイヤモンド含有液1000mLを、噴霧乾燥装置（商品名「スプレードライヤー B-290」、日本ビュッヒ株式会社製）を使用して噴霧乾燥に付した（乾燥工程）。これにより、50gのナノダイヤモンド粉体を得た。

[0084] 上記乾燥工程で得られたナノダイヤモンド粒子0.3gを反応容器に量取り、有機分散媒としてメチルイソブチルケトン（MIBK）13.5g、シラン化合物としてヘキシルトリメトキシシラン1.2gを添加し10分間攪拌した。

[0085] 攪拌後、ジルコニアビーズ（東ソー株式会社製、登録商標「YTZ」、直径30μm）36gを添加した。添加後、氷水中で冷やしながら超音波分散機（型式「UP-400s」、ヒールッシャー社製）を用い、超音波分散機の振動子の先端を反応容器内の溶液に浸けた状態で20時間超音波処理して、ND粒子とシラン化合物を反応させた。最初は灰色であったが、徐々に小

粒径化し分散状態もよくなり最後は均一で黒い液体となった。これは、ND粒子凝集体から順次にND粒子が解かれ（解砕）、解離状態にあるND粒子にシラン化合物が作用して結合し、表面修飾されたND粒子がMIBK中で分散安定化しているためであると考えられる。このようにして、シラン化合物が表面に結合した表面修飾ND粒子及びジルコニアを含む表面修飾ND分散液（MIBK分散液）が得られた。

[0086] 得られたND分散液中のND粒子の粒度分布を、Malvern社製の装置（商品名「ゼータサイザー ナノZS」）を使用して、動的光散乱法（非接触後方散乱法）により測定し、ND粒子の平均分散粒子径（D50）を求めたところ、12nmであった。

[0087] （潤滑剤組成物の作製）

上記で得られた表面修飾ND分散液10gにポリオールエステルを1g加えた後、攪拌混合し、ロータリーエバポレーターにより、ND粒子が乾燥粉体とならないようにMIBKを留去した。次いで、濃縮残渣にポリオールエステルを加えて、総重量を10gとし、攪拌混合し、超音波分散機（型式「UP-400s」、ヒールッシャー社製）を用い、表面修飾ND粒子をポリオールエステルに分散させた。以上のようにして、シラン化合物が表面に結合した表面修飾ND粒子及びジルコニアを含む潤滑剤組成物を得た。この時のナノダイヤモンド濃度は2.89質量%、ジルコニア濃度は1.34質量%であった。なお、ナノダイヤモンド濃度は、350nmにおける吸光度より算出し、ジルコニア濃度はICP発光分光分析法より求めた。

[0088] （評価）

実施例1で得られた潤滑剤組成物をポリオールエステルで希釈して、ナノダイヤモンド濃度を10質量ppm、ジルコニア濃度を5質量ppmとした潤滑剤組成物を潤滑油サンプルとして摩擦試験を行った。なお、希釈した潤滑油サンプル中のナノダイヤモンド濃度及びジルコニア濃度はICP発光分光分析法より求めた。また、希釈した潤滑油サンプル中のND粒子の粒度分布を、Malvern社製の装置（商品名「ゼータサイザー ナノZS」）

を使用して、動的光散乱法（非接触後方散乱法）により測定したところ、平均分散粒子径（ D_{50} ）は24 nmであった。また、ND粒子及びジルコニアを含まないポリオールエステルのみからなる潤滑剤組成物を比較例1の潤滑油サンプルとして摩擦試験を行った。摩擦試験は、ボールオンディスク型すべり摩擦試験機（装置名「UMT-3」、ブルカー社製）を用いた。試験片であるボール及びディスクとして、直径4 mmのS U J 2製のボール、及び、直径30 mm、厚さ4 mmのS U J 2製のディスクを用い、いずれも焼入れ後に鏡面研磨加工（ $R_a = 25$ nm以下）が施されたものである。試験開始時にディスク表面の摺動面に潤滑油サンプルを1 mL滴下し、室温にて試験を行った。下記条件1～5を試験条件として、各条件について行った。なお、条件1のみ同心円上ですべり速度を変化させて試験を行った。

条件1) すべり速度0.05 m/s、荷重10 N、すべり50 m

すべり速度0.01 m/s、荷重10 N、すべり10 m

すべり速度0.005 m/s、荷重10 N、すべり5 m

すべり速度0.001 m/s、荷重10 N、すべり3 m

条件2) すべり距離0.05 m/s、荷重1 N、すべり100 m

条件3) すべり距離0.1 m/s、荷重1 N、すべり100 m

条件4) すべり距離0.1 m/s、荷重0.5 N、すべり100 m

条件5) すべり距離0.15 m/s、荷重0.5 N、すべり100 m

[0089] 摩擦試験の結果について、表1及び図1に示した。摩耗痕幅は摩擦試験後のものである。なお、摩擦係数（ μ ）は、条件1については、すべり速度0.05 m/sの場合はすべり45～50 m、すべり速度0.01 m/sの場合はすべり8～10 m、すべり速度0.005 m/sの場合はすべり4～5 m、すべり速度0.001 m/sの場合はすべり2.5～3 mの範囲におけるそれぞれの平均値、その他の条件についてはすべり90～100 mの範囲における平均値を算出した。[すべり速度×粘度／平均荷重]を軸受特性数として算出した。なお、ポリオールエステルの粘度は48 mPa・s（30℃）とした。

[0090] [表1]

(表1)

摩擦条件			軸受特性数	摩擦係数(μ)		摩耗痕幅[μm]	
条件	平均荷重 [N]	すべり速度 [m/s]		比較例1	実施例1	比較例1	実施例1
条件1	10	0.001	48	0.1594	0.1258	160	112
		0.005	240	0.1496	0.1086		
		0.01	4.8	0.1545	0.1197		
		0.05	24	0.1594	0.1323		
条件2	1	0.05	2400	0.1020	0.0868	95	47
条件3	1	0.1	4800	0.1064	0.0975	123	62
条件4	0.5	0.1	9600	0.0806	0.0857	115	44
条件5	0.5	0.15	14400	0.1507	0.0163	110	56

[0091] 表1及び図1によれば、ポリオールエステルのみからなる潤滑剤組成物を用いた比較例1に対し、本発明の潤滑剤組成物を用いた実施例1は、上記条件1～5のいずれの条件においても摩耗痕幅は狭くなり、摺動部材の摩耗量低減の効果が得られることが示されている。また、軸受特性数での比較においても、評価を行ったいずれの軸受特性数においても、実施例1は比較例1よりも摩擦係数が低くなっており、境界潤滑領域における摩擦係数低減の効果が得られ、混合潤滑領域及び流体潤滑領域を広げることが可能であることが示されている。なお、実施例1の摩擦試験後において、摺動部材の焼き付きが抑制されていた。

[0092] 以上のまとめとして、本発明の構成及びそのバリエーションを以下に付記しておく。

[1] 潤滑基剤としての有機分散媒と、シラン化合物が表面に結合した表面修飾ナノダイヤモンド粒子と、ジルコニアとを含む潤滑剤組成物。

[2] 上記潤滑基剤としての有機分散媒が、ポリオールエステル、ポリ α -オレフィン、鉱油、アルキルベンゼン、及びポリアルキレングリコールからなる群より選択された1以上である[1]に記載の潤滑剤組成物。

[3] ナノダイヤモンド粒子の平均分散粒子径D50が4～80nmである[1]又は[2]に記載の潤滑剤組成物。

[4] 上記表面修飾ナノダイヤモンド粒子の含有割合が0.01～5.0質

量％である〔１〕～〔３〕のいずれか１つに記載の潤滑剤組成物。

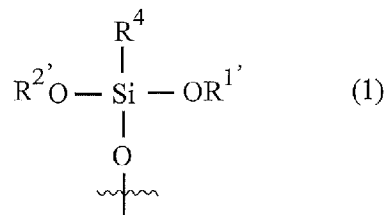
〔５〕上記表面修飾ナノダイヤモンド粒子の含有割合が０．１～２０００質量ｐｐｍである〔１〕～〔３〕のいずれか１つに記載の潤滑剤組成物。

〔００９３〕〔６〕ジルコニアの含有割合が０．０１～７．５質量％である〔１〕～〔５〕のいずれか１つに記載の潤滑剤組成物。

〔７〕ジルコニアの含有割合が０．１～３０００質量ｐｐｍである〔１〕～〔５〕のいずれか１つに記載の潤滑剤組成物。

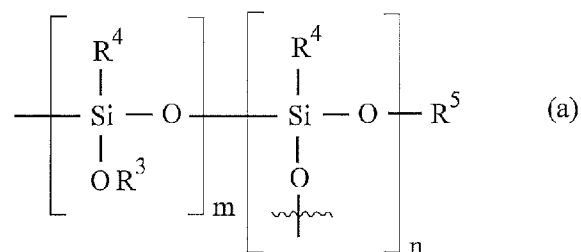
〔８〕上記表面修飾ナノダイヤモンド粒子が、下記式（１）

〔化１〕



〔式（１）中、 R^4 は、炭素数４～２５の脂肪族炭化水素基を示す。 $\text{R}^{1'}$ 、 $\text{R}^{2'}$ は同一又は異なって、水素原子、炭素数１～３の脂肪族炭化水素基、又は下記式（ａ）

〔化２〕



（式（ａ）中、 R^4 は上記に同じ。 R^3 、 R^5 は同一又は異なって、水素原子、又は炭素数１～３の脂肪族炭化水素基を示す。 m 、 n は同一又は異なって、０以上の整数を示す。なお、ケイ素原子から左に伸びる結合手が酸素原子に結合する。また、波線が付された結合手はナノダイヤモンド粒子の表面に結合する）

で表される基である。式中の波線が付された結合手がナノダイヤモンド粒子の表面に結合する]

で表される基で表面修飾されたナノダイヤモンド粒子である、[1]～[7]のいずれか1つに記載の潤滑剤組成物。

[9] R^4 は、炭素数4以上の脂肪族炭化水素基（好ましくは炭素数6以上の脂肪族炭化水素基）である、[8]に記載の潤滑剤組成物。

[10] R^4 は、炭素数25以下の脂肪族炭化水素基（好ましくは炭素数12以下の脂肪族炭化水素基）である、[8]又は[9]に記載の潤滑剤組成物。

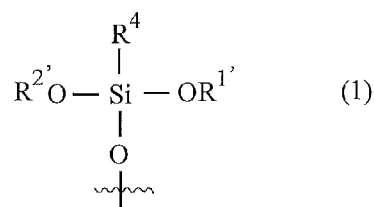
[0094] [11] 上記脂肪族炭化水素基は、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基若しくはアルケニル基（好ましくは直鎖状又は分岐鎖状アルキル基）である、[9]又は[10]に記載の潤滑剤組成物。

[12] ジルコニアと上記表面修飾ナノダイヤモンド粒子の質量比[前者/後者]が0.2～3.0である、[1]～[11]のいずれか1つに記載の潤滑剤組成物。

[13] ヘイズ値が5以下である[1]～[12]のいずれか1つに記載の潤滑剤組成物。

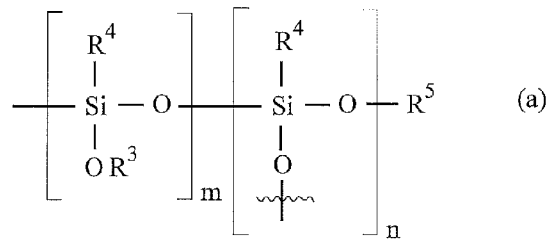
請求の範囲

- [請求項1] 潤滑基剤としての有機分散媒と、シラン化合物が表面に結合した表面修飾ナノダイヤモンド粒子と、ジルコニアを含む潤滑剤組成物。
- [請求項2] 前記潤滑基剤としての有機分散媒が、ポリオールエステル、ポリ α -オレフィン、鉱油、アルキルベンゼン、及びポリアルキレングリコールからなる群より選択された1以上である請求項1に記載の潤滑剤組成物。
- [請求項3] ナノダイヤモンド粒子の平均分散粒子径D50が4～80nmである請求項1又は2に記載の潤滑剤組成物。
- [請求項4] 前記表面修飾ナノダイヤモンド粒子の含有割合が0.01～5.0質量%である請求項1～3のいずれか1項に記載の潤滑剤組成物。
- [請求項5] 前記表面修飾ナノダイヤモンド粒子の含有割合が0.1～2000質量ppmである請求項1～3のいずれか1項に記載の潤滑剤組成物。
- [請求項6] ジルコニアの含有割合が0.01～7.5質量%である請求項1～5のいずれか1項に記載の潤滑剤組成物。
- [請求項7] ジルコニアの含有割合が0.1～3000質量ppmである請求項1～5のいずれか1項に記載の潤滑剤組成物。
- [請求項8] 前記表面修飾ナノダイヤモンド粒子が、下記式(1)
- [化1]



[式(1)中、 R^4 は、炭素数4～25の脂肪族炭化水素基を示す。
 R^1 、 R^2 は同一又は異なって、水素原子、炭素数1～3の脂肪族炭化水素基、又は下記式(a)

[化2]

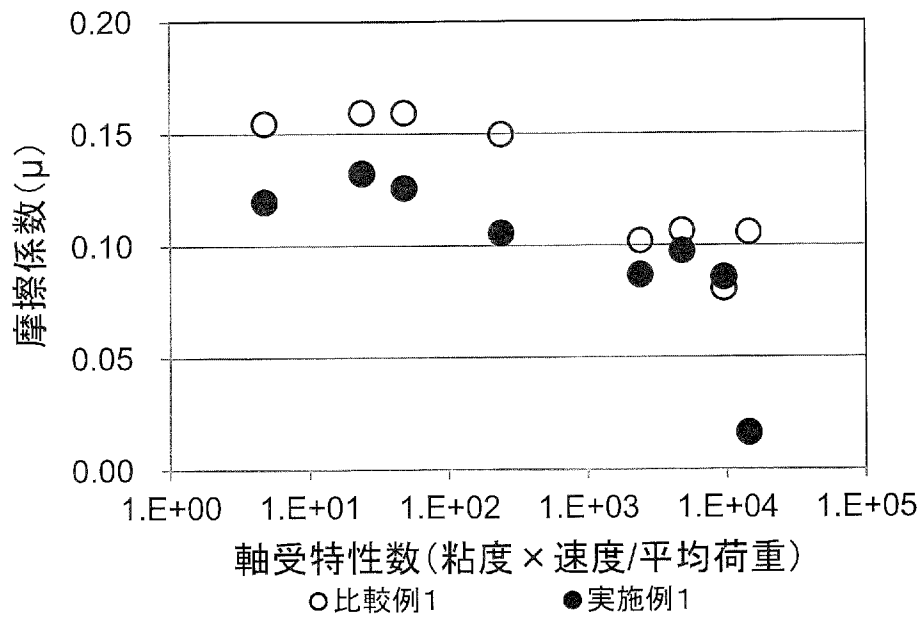


(式(a)中、 R^4 は前記に同じ。 R^3 、 R^5 は同一又は異なって、水素原子、又は炭素数1～3の脂肪族炭化水素基を示す。 m 、 n は同一又は異なって、0以上の整数を示す。なお、ケイ素原子から左に伸びる結合手が酸素原子に結合する。また、波線が付された結合手はナノダイヤモンド粒子の表面に結合する)

で表される基である。式中の波線が付された結合手がナノダイヤモンド粒子の表面に結合する]

で表される基で表面修飾されたナノダイヤモンド粒子である、請求項1～7のいずれか1項に記載の潤滑剤組成物。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/032575

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C10M125/02 (2006.01) i, C10M101/02 (2006.01) i,
C10M105/06 (2006.01) i, C10M105/38 (2006.01) i,
C10M107/02 (2006.01) i, C10M107/34 (2006.01) i,
C10M125/10 (2006.01) i, C10M169/04 (2006.01) i,
C10N10/08 (2006.01) n, C10N20/06 (2006.01) n, C10N30/06 (2006.01) n,
C10N40/02 (2006.01) n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C10M125/02, C10M101/02, C10M105/06, C10M105/38, C10M107/02,
C10M107/34, C10M125/10, C10M169/04, C10N10/08, C10N20/06,
C10N30/06, C10N40/02

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII) キーワード: ナノダイヤモンド, シラン変性, 潤滑剤及びそれに関連する用語

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-242700 A (JFE STEEL CORPORATION) 22 October 2009, claims, paragraphs [0025]-[0026], [0030]-[0034], examples, etc. (Family: none)	1-8
Y	JP 2009-507659 A (SAINT-GOBAIN CERAMICS AND PLASTICS, INC.) 26 February 2009, claims, paragraphs [0023], [0033]-[0041], examples 4-5 & US 2007/0057225 A1, claims, paragraphs [0025], [0036]-[0044], examples 4-5 & WO 2007/030724 A2 & EP 1922376 A2 & CN 102295888 A	1-8



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
16 October 2019 (16.10.2019)

Date of mailing of the international search report
29 October 2019 (29.10.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/032575

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014-516102 A (HOWARD UNIVERSITY) 07 July 2014, claims, paragraphs [0032], [0048]-[0056], examples, etc. & US 2014/0371118 A1, claims, paragraphs [0033], [0049]-[0055], examples, etc. & WO 2012/166604 A2 & EP 2714814 A2	1-8
Y	JP 7-118683 A (NSK LTD.) 09 May 1995, claims, paragraphs [0016], [0019]-[0055], examples, etc. (Family: none)	1-8
Y	JP 2014-12803 A (VISION DEVELOPMENT CO., LTD.) 23 January 2014, claims, paragraphs [0074]-[0078], examples, etc. (Family: none)	1-8
Y	WO 2007/148667 A1 (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 27 December 2007, claims, paragraphs [0018], [0032] & JP 2008-1812 A	1-8
Y	JP 2015-219125 A (DAICEL CORPORATION) 07 December 2015, paragraphs [0021]-[0030], [0056] (Family: none)	1-8
A	JP 2013-117016 A (NANOCARBON INSTITUTE CO., LTD.) 13 June 2013, claims, examples, etc. (Family: none)	1-8
A	WO 2017/199503 A1 (DAICEL CORPORATION) 23 November 2017, claims, examples, etc. & US 2019/0218475 A1, claims, examples, etc. & EP 3460030 A1 & CN 109072124 A	1-8
A	CN 1380363 A (SUN YAT-SEN UNIVERSITY) 20 November 2002, claims, examples, etc. (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C10M125/02(2006.01)i, C10M101/02(2006.01)i, C10M105/06(2006.01)i, C10M105/38(2006.01)i, C10M107/02(2006.01)i, C10M107/34(2006.01)i, C10M125/10(2006.01)i, C10M169/04(2006.01)i, C10N10/08(2006.01)n, C10N20/06(2006.01)n, C10N30/06(2006.01)n, C10N40/02(2006.01)n

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. C10M125/02, C10M101/02, C10M105/06, C10M105/38, C10M107/02, C10M107/34, C10M125/10, C10M169/04, C10N10/08, C10N20/06, C10N30/06, C10N40/02

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII) キーワード: ナノダイヤモンド, シラン変性, 潤滑剤 及びそれに類する用語

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
Y	JP 2009-242700 A (J F E スチール株式会社) 2009.10.22, 特許請求の範囲, [0025]-[0026], [0030]-[0034], 実施 例等 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2009-507659 A (サンーゴバン セラミックス アンド プラス ティクス, インコーポレイティド) 2009.02.26, 特許請求の範囲, [0023], [0033]-[0041], 実施例 4-5 & US 2007/0057225 A1 特許請求の範囲, [0025], [0036]-[0044], 実施	1-8

☑ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.10.2019

国際調査報告の発送日

29.10.2019

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)

林 建二

4 V

6 1 1 9

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 請求項の番号
	例 4-5 & WO 2007/030724 A2 & EP 1922376 A2 & CN 102295888 A	
Y	JP 2014-516102 A (ハワード ユニバーシティ) 2014. 07. 07, 特許請求の範囲, [0032], [0048]-[0056], 実施例等 & US 2014/0371118 A1 特許請求の範囲, [0033], [0049]-[0055], 実施 例等 & WO 2012/166604 A2 & EP 2714814 A2	1-8
Y	JP 7-118683 A (日本精工株式会社) 1995. 05. 09, 特許請求の範囲, [0016], [0019]-[0055], 実施例等 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2014-12803 A (ビジョン開発株式会社) 2014. 01. 23, 特許請求の範囲, [0074]-[0078], 実施例等 (ファミリーなし)	1-8
Y	WO 2007/148667 A1 (セントラル硝子株式会社) 2007. 12. 27, 特許請求の範囲, [0018], [0032] & JP 2008-1812 A	1-8
Y	JP 2015-219125 A (株式会社ダイセル) 2015. 12. 07, [0021]-[0030], [0056] (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2013-117016 A (株式会社ナノ炭素研究所) 2013. 06. 13, 特許請求の範囲, 実施例等 (ファミリーなし)	1-8
A	WO 2017/199503 A1 (株式会社ダイセル) 2017. 11. 23, 特許請求の範囲, 実施例等 & US 2019/0218475 A1 特許請求の範囲, 実施例等 & EP 3460030 A1 & CN 109072124 A	1-8
A	CN 1380363 A (中山大学) 2002. 11. 20, 特許請求の範囲, 実施例等 (ファミリーなし)	1-8