

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5357539号  
(P5357539)

(45) 発行日 平成25年12月4日(2013.12.4)

(24) 登録日 平成25年9月6日(2013.9.6)

(51) Int. Cl.

F 1

<b>C 1 O M 133/44</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 O M 133/44	
<b>F 1 6 C 33/12</b>	<b>(2006.01)</b>	F 1 6 C 33/12	Z
<b>F 1 6 C 33/10</b>	<b>(2006.01)</b>	F 1 6 C 33/10	Z
<b>F 1 6 C 33/66</b>	<b>(2006.01)</b>	F 1 6 C 33/66	Z
<b>C 1 O N 30/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 O N 30:06	

請求項の数 9 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-510799 (P2008-510799)  
 (86) (22) 出願日 平成19年3月16日(2007.3.16)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2007/055387  
 (87) 国際公開番号 W02007/119400  
 (87) 国際公開日 平成19年10月25日(2007.10.25)  
 審査請求日 平成21年9月17日(2009.9.17)  
 (31) 優先権主張番号 特願2006-97203 (P2006-97203)  
 (32) 優先日 平成18年3月31日(2006.3.31)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000183646  
 出光興産株式会社  
 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号  
 (74) 代理人 100078732  
 弁理士 大谷 保  
 (74) 代理人 100081765  
 弁理士 東平 正道  
 (72) 発明者 甲嶋 宏明  
 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地  
 (72) 発明者 鎌野 秀樹  
 千葉県市原市姉崎海岸24番地4  
 審査官 安田 周史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 潤滑油添加剤、それを含有する潤滑油組成物、各種低摩擦摺動部材、転がり軸受およびすべり軸受

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

3 - アミノ - 5 - オレイルアミド - 1, 2, 4 - トリアゾール、3 - オレイルアミド - 1, 2, 4 - トリアゾール、3, 5 - ジアミノ - 1 - オレイル - 1, 2, 4 - トリアゾール、3 - アミノ - 1 - オレイル - 1, 2, 4 - トリアゾール、3 - アミノ - 5 - オレイルアミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール、3 - アミノ - 5 - (8 - ヘプタデセニル) - 1, 2, 4 - トリアゾールから選ばれる複素環式化合物からなる潤滑油添加剤。

【請求項2】

摩擦低減剤である請求項1に記載の潤滑油添加剤。

【請求項3】

請求項1又は2に記載の潤滑油添加剤と潤滑油基油からなることを特徴とする潤滑油組成物。

【請求項4】

湿式条件下で使用される低摩擦摺動部材用である請求項3に記載の潤滑油組成物。

【請求項5】

低摩擦摺動部材が、表面にダイヤモンドライクカーボン膜を有する部材である請求項4に記載の潤滑油組成物。

【請求項6】

ダイヤモンドライクカーボン膜が水素含有量30原子%以下のアモルファスカーボン系材料である請求項5に記載の潤滑油組成物。

10

20

## 【請求項 7】

内燃機関用である請求項 3 ~ 6 のいずれかに記載の潤滑油組成物。

## 【請求項 8】

変速機用である請求項 3 ~ 7 のいずれかに記載の潤滑油組成物。

## 【請求項 9】

転がり軸受用である請求項 3 ~ 7 のいずれかに記載の潤滑油組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、潤滑油添加剤、それを含有する潤滑油組成物、各種低摩擦摺動部材、転がり軸受およびすべり軸受に関する。さらに詳しくは、無機の被コーティング材などの低摩擦摺動部材を使用する潤滑部分に用いられる潤滑油添加剤、それを含む潤滑油組成物、摺動部の少なくとも一部にダイヤモンドライクカーボン膜を有し、摺動面に同潤滑油組成物を用いた各種低摩擦摺動部材、転がり軸受およびすべり軸受に関する。

10

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、温暖化やオゾン層破壊など、地球規模での環境問題が大きくクローズアップされ、特に、地球全体の温暖化に大きな影響があるといわれる二酸化炭素の削減が関心を呼んでいる。二酸化炭素の削減については、自動車業界に対する燃費低減化対策の要求が高く、その中でも、潤滑油の果たす役割は極めて大きい。

20

潤滑油における燃費低減化対策としては、(1)低粘度化による流体潤滑領域における粘度抵抗及び攪拌抵抗の低減、(2)最適な摩擦低減剤と各種添加剤の配合による境界潤滑領域下での摩擦損失の低減化などが試みられている。

摩擦低減剤としては、MoDTCやMoDTP等の有機モリブデン化合物を中心に様々な研究がなされている(例えば、特許文献1)。有機モリブデン化合物は、新油時の摩擦低減効果は極めて優れるものの、持続性に劣り、しかも、潤滑油が劣化した時に発生するススの存在下ではその性能を発揮できないという欠点がある。また、金属やリンを含む化合物は排ガス浄化装置のフィルターの目詰りや触媒被毒の原因にもなる。したがって、ススの存在下でもその性能を持続的に発揮し、金属やリンを含まない無灰系の摩擦低減剤が切望されている。

30

## 【0003】

ところで、複素環式化合物の潤滑油への適用例としては、特許文献2では腐食防止剤としてベンゾトリアゾールを適用している。特許文献3にはトリアゾール誘導体の冷凍機油組成物への適用が記載されており、耐摩耗性の効果を主張している。特許文献4ではイミダゾールフッ素誘導体が表面処理剤として使用されている。特許文献5には内部潤滑剤を有するポリマーとしてポリベンゾイミダゾールを使用することが記載されている。特許文献6にはチアジアゾールやベンゾトリアゾールを含有する耐摩耗性に優れるアクティブサスペンション用の流体組成物に関して記載されている。特許文献7にはトリアジン誘導体を潤滑剤または燃料のための分散剤として使用することが記載されている。特許文献8には潤滑剤用としてのインダゾールチオン添加剤の記載がある。特許文献9にはトリアジン構造を有する低トラクション性流体の記載がある。特許文献10にはトリアジン誘導体を含有する潤滑剤組成物の記載がある。

40

しかしながら、上記のものは、いずれも摩擦低減特性や燃費低減効果を有する潤滑油添加剤についてのものではない。

## 【0004】

他方、摩擦・摩耗環境が苛酷な部位の表面処理技術としては、最近では、硬質薄膜材料の適用も進められている。ダイヤモンドライクカーボン(DLC)、窒化チタン(TiN)、窒化クロム(CrN)など様々なコーティング材が検討されており、特に、DLCコーティング材は、優れた低摩擦特性を有しており、低摩擦摺動部材として期待される。

しかし、DLCコーティング材を有する摺動部に、有機モリブデン化合物を含有する潤

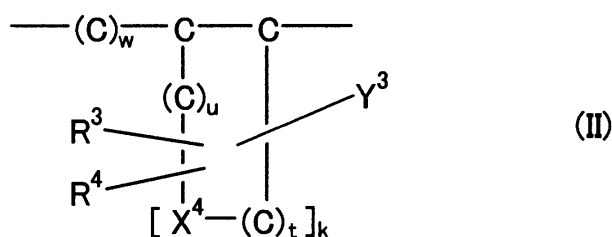
50



~ 5 の整数（後記するように  $p$  が 1 の場合は  $v$  は 0 ~ 3 の整数）、 $m$  および  $n$  は 0 または 1 であり、 $m$ 、 $n$ 、 $v$  は同時に 0 にはならない。 $R^1$  および  $R^2$  は、それぞれ、水素原子又は炭素数 6 ~ 30 のアルキル基、アルケニル基、アルキル及びアルケニルアミノ基、アルキル及びアルケニルアミド基、アルキル及びアルケニルエーテル基、アルキル及びアルケニルカルボキシル基、シクロアルキル基、アリール基から選ばれる基であり、 $R^1$ 、 $R^2$  は同一でも異なっても良いが、 $p$  が 0 の場合、 $R^1$  と  $R^2$  は同時に水素原子になることはない。 $Y^1$  および  $Y^2$  は水素原子または炭化水素残基、アミノ基、アミド基、水酸基、カルボニル基、アルデヒド基、カルボキシル基、エステル基、エーテル基、ハロゲン原子から選ばれる官能基または同官能基を含む炭化水素残基、または同官能基に同官能基を含む炭化水素残基が付加した基である。 $Z$  は下記構造単位 (II)

【 0 0 1 0 】

【 化 2 】



【 0 0 1 1 】

を示し、 $p$  は 0 または 1 である。 $X^4$  は  $N$  または  $NH$  ( $N$  は窒素)、 $O$  (酸素)、 $S$  (硫黄) から選ばれるいずれかの元素を示す。 $(C)_w$ 、 $(C)_u$  および  $(C)_t$  はアルキレン基もしくは  $R^3$ 、 $R^4$ 、または  $Y^3$  が置換したアルキレン基の残基を示す。 $w$  は 0 ~ 2、 $u$  は 0 ~ 4、 $k$  は 0 ~ 2、 $t$  は 0 ~ 3 の整数であり、 $p$  が 1 の場合、 $v$  は 0 ~ 3 の整数である。 $R^3$  および  $R^4$  は同一でも異なっても良いが、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  は同時に水素原子になることはない。 $Y^3$  は水素原子または炭化水素残基、アミノ基、アミド基、水酸基、カルボニル基、アルデヒド基、カルボキシル基、エステル基、エーテル基、ハロゲン原子から選ばれる官能基または同官能基を含む炭化水素残基である。一般式 (I) および構造単位 (II) における環状部分は二重結合を有していてもよい]

で表される複素環式化合物からなる潤滑油添加剤

(2) 一般式 (I) における  $p$  が 0 であり、 $X^1$ 、 $X^2$  および  $X^3$  が  $N$  (窒素) または  $O$  (酸素) から選ばれるいずれかの元素である上記 (1) に記載の潤滑油添加剤、

(3) 一般式 (I) における  $p$  が 1 であり、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$  および  $X^4$  が  $N$  (窒素) または  $O$  (酸素) から選ばれるいずれかの元素である上記 (1) に記載の潤滑油添加剤、

(4) 一般式 (I) がピリジン類、ピロール類、ピリミジン類、ピラゾール類、ピリダジン類、インダゾール類、ピラジン類、トリアジン類、トリアゾール類、テトラゾール類、オキサゾール類、オキサジアゾール類、チアゾール類、チアジアゾール類、フラン類、ジオキサン類、ピラン類、チオフェン類から選ばれる化合物に由来する複素環骨格を有する上記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の潤滑油添加剤、

(5) 摩擦低減剤である上記 (1) ~ (4) のいずれかに記載の潤滑油添加剤、

(6) 上記 (1) ~ (5) のいずれかに記載の潤滑油添加剤と潤滑油基油からなることを特徴とする潤滑油組成物、

(7) 内燃機関用である上記 (6) に記載の潤滑油組成物、

(8) 駆動系用である上記 (6) に記載の潤滑油組成物、

(9) 湿式条件下で使用される低摩擦摺動部材用である上記 (6) ~ (8) のいずれかに記載の潤滑油組成物、

(10) 低摩擦摺動部材が、表面にダイヤモンドライクカーボン膜を有する部材である上記 (9) に記載の潤滑油組成物、

(11) ダイヤモンドライクカーボン膜が水素含有量 30 原子% 以下のアモルファスカーボン系材料である上記 (10) に記載の潤滑油組成物、

10

20

30

40

50

(12) 摺動部の少なくとも一部にダイヤモンドライクカーボン膜を有し、摺動面に上記(6)に記載の潤滑油組成物を用いることを特徴とする内燃機関用低摩擦摺動部材、自動変速機用低摩擦摺動部材、無段変速機用低摩擦摺動部材、手動変速機用低摩擦摺動部材、電動パワーステアリング用低摩擦摺動部材、車両用ショックアブソーバー用低摩擦摺動部材、冷媒圧縮機用低摩擦摺動部材、油圧ポンプ用低摩擦摺動部材、およびクラッチプリー用低摩擦摺動部材から選ばれるいずれか一つの低摩擦摺動部材、

(13) 摺動部の少なくとも一部にダイヤモンドライクカーボン膜を有し、摺動面に上記(6)に記載の潤滑油組成物を用いることを特徴とする転がり軸受、および

(14) 摺動部の少なくとも一部にダイヤモンドライクカーボン膜を有し、摺動面に上記(6)に記載の潤滑油組成物を用いることを特徴とするすべり軸受を提供するものである

10

【発明の効果】

【0012】

本発明の潤滑油添加剤を含む潤滑油組成物を用いることにより、例えば、内燃機関や駆動系伝達機関における摺動部の摩擦特性が向上し、優れた燃費低減効果を達成することができる。特に、湿式条件下で使用される低摩擦摺動部材に本発明の潤滑油組成物を適用した時に燃費低減効果が発揮される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明を詳細に説明する。

20

本発明の潤滑油添加剤は上記一般式(1)で表される複素環式化合物からなる。

前記一般式(1)において、Zは前記構造単位(II)を示し、pは0または1である。

【0014】

pが0の場合で $X^1 \sim X^3$ のいずれかまたは全部がNの場合は、それぞれのNの2個の結合手のうちの一方が2重結合となる場合がある。両方とも単結合の場合のNには、 $R^1$ 、 $R^2$ 、および $Y^1$ および $Y^2$ のうちの1個が結合しているか、水素が1個結合している状態を示す。

Cは全て炭素元素を示し、それぞれのCの2個の結合手中どちらか一方の結合手が2重結合となる場合がある。pが0の場合、Cの一方の結合手が2重結合の場合および2重結合がない場合とも残りの1個または2個の単結合の結合手の表示は省略されており、Cの残りの2個の単結合の結合手の表示は省略されており、省略されている結合手に $R^1$ 、 $R^2$ 、 $Y^1$ および $Y^2$ から選ばれる基が1個結合している状態を示す。pが1の場合、 $X^1 \sim X^3$ についてはpが0の場合と同じ条件であり、 $X^4$ がNの場合は、Nの2個の結合手のうちの一方が2重結合となる場合がある。両方とも単結合の場合は、 $R^3$ 、 $R^4$ 、および $Y^3$ 、水素から選ばれる基が1個結合している状態を示す。pが1の場合、一般式(1)中のCはpが0の場合と同じ条件であり、構造単位(II)中のCは全て炭素元素を示し、それぞれのCの2個の結合手中どちらか一方の結合手が2重結合となる場合がある。一方が2重結合の場合および2重結合がない場合とも残りの1個または2個の単結合の結合手の表示は省略されており、省略されている結合手に $R^3$ 、 $R^4$ 、 $Y^3$ 、水素から選ばれる基が2個結合している状態を示す。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は、それぞれ、水素原子又は炭素数6~30のアルキル基、アルケニル基、アルキル及びアルケニルアミノ基、アルキル及びアルケニルアミド基、アルキル及びアルケニルエーテル基、アルキル及びアルケニルカルボキシル基、シクロアルキル基、アリール基から選ばれる基であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は同一でも異なっていても良いが、 $R^1$ と $R^2$ および $R^3$ と $R^4$ は同時に水素原子になることはない。 $Y^1$ 、 $Y^2$ および、 $Y^3$ は水素原子または炭化水素残基、アミノ基、アミド基、水酸基、カルボニル基、アルデヒド基、カルボキシル基、エステル基、エーテル基、ハロゲン原子から選ばれる官能基または同官能基を含む炭化水素残基、または同官能基に同官能基を含む炭化水素残基が付加した基であり、同一でも異なっていてもよい。

30

40

【0015】

(1) pが0の場合

50

mおよびnは0または1、vは0～5、xおよびyは0～2の整数であるが、化合物の安定性の観点から、好ましくは、 $m = n = 0$ の場合、vは4または5、mまたはnのいずれかが0の場合、vは2または3、 $m = n = 1$ の場合、vは0または1である。さらに好ましくは、 $m = n = 0$ の場合、vは4または5、 $m = 1$ 、 $n = 0$ の場合でvが2または3のとき、xは1または2、 $m = 0$ 、 $n = 1$ の場合でvが2または3のとき、yは1または2、 $m = n = 1$ の場合でvが0のとき、 $x = y = 1$ または $x = 1$ 、 $y = 2$ または $x = 2$ 、 $y = 1$ 、 $m = n = 1$ の場合でvが1のとき、 $x = 0$ 、 $y = 1$ または2、または $x = 1$ または2、 $y = 0$ または $x = y = 1$ である。

$X^1$ 、 $X^2$ 、および $X^3$ はN(窒素)、O(酸素)、S(硫黄)から選ばれるいずれか少なくとも一つの元素を示すが、化合物の安定性、化合物を含有する製品の耐劣化性、触媒被毒防止の観点から、好ましくは、 $X^1$ 、 $X^2$ 、および $X^3$ はNまたはO(酸素)から選ばれるいずれかの元素である。

10

$X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ のいずれかまたは全部がNの場合は、それぞれのNの2個の結合手のうちの一方が2重結合となる場合がある。両方とも単結合の場合は、 $R^1$ 、 $R^2$ 、および $Y^1$ のうちの1個が結合しているか、水素から選ばれる基が1個結合している状態を示す。

Cは全て炭素元素を示し、それぞれのCの2個の結合手中どちらか一方の結合手が2重結合となる場合がある。一方が2重結合の場合および2重結合がない場合とも残りの1個または2個の単結合の結合手の表示は省略されており、省略されている結合手に $R^1$ 、 $R^2$ 、 $Y^1$ および $Y^2$ 、水素から選ばれる基が1個結合している状態を示す。

$R^1$ および $R^2$ は、それぞれ、水素原子又は炭素数6～30のアルキル基、アルケニル基、アルキル及びアルケニルアミノ基、アルキル及びアルケニルアミド基、アルキル及びアルケニルエーテル基、アルキル及びアルケニルカルボキシル基、シクロアルキル基、アリール基から選ばれる基であり、 $R^1$ および $R^2$ は同一でも異なっても良いが、 $R^1$ および $R^2$ は同時に水素原子になることはない。

20

アルキル基等において、炭素数を6以上とすることにより、潤滑油基油に対する十分な溶解性を有し、かつ、優れた摩擦低減効果を有する化合物となり、炭素数を30以下とすることにより、優れた摩擦低減効果を有する化合物となる。

$R^1$ および $R^2$ は、好ましくは水素原子又は12～24の炭化水素基であり、具体的には、オクチル基、オクテニル基、デシル基、デセニル基、ドデシル基、ドデセニル基、テトラデセン基、テトラデセニル基、ヘキサデセン基、ヘキサデセニル基、オクタデシル基、オクタデセニル基、オレイル基、ステアリル基、イソステアリル基等の炭素数24までのアルキル基又はアルケニル基であり、これらは直鎖状でも分岐状でもよい。

30

$Y^1$ および $Y^2$ は水素原子または炭化水素残基、アミノ基、アミド基、水酸基、カルボニル基、アルデヒド基、カルボキシル基、エステル基、エーテル基、ハロゲン原子から選ばれる官能基または同官能基を含む炭化水素残基であり、同一でも異なってもよい。

【0016】

(2) pが1の場合

$X^1$ 、 $X^2$ および $X^3$ はpが0の場合と同じである。 $X^4$ も $X^1$ ～ $X^3$ と同様にN(窒素)、O(酸素)、S(硫黄)から選ばれるいずれか少なくとも一つの元素を示すが、化合物の安定性、化合物を含有する製品の耐劣化性、触媒被毒防止の観点から、好ましくは、 $X^1$ ～ $X^4$ はNまたは から選ばれるいずれかの化合物である。

40

$R^1$ と $R^2$ はpが0の場合と同じ条件であり、 $R^3$ と $R^4$ は $R^1$ と $R^2$ と同じ条件である。

$R^1$ ～ $R^4$ は同一でも異なっても良いが、 $R^1$ と $R^2$ および $R^3$ と $R^4$ が同時に水素原子になることはない。

$Y^1$ および $Y^2$ はpが0の場合と同じ条件である。 $Y^3$ は $Y^1$ および $Y^2$ と同じ条件である。

。

m、n、x、y、vはpが0の場合と同じ条件である。wは0～3の整数であるが、化合物の安定性の観点から、好ましくは、 $m = n = 0$ の場合、wは1または2、mまたはnのいずれかが1で他方が0の場合、wは0である。

kは0～3、uは0～4、tは0～3の整数であるが、化合物の安定性の観点から、好ま

50

しくは、 $k = 0$ の場合、 $u$ は3または4、 $k = 1$ の場合、 $u$ は0、1、2のいずれか、 $k = 2$ の場合、 $u$ は0、さらに好ましくは、 $k = 0$ の場合、 $u$ は3または4、 $k = 1$ の場合で $u = 0$ のとき、 $t$ は2または3、 $k = 1$ の場合で $u = 1$ のとき、 $t$ は1または2、 $k = 1$ の場合で $u = 2$ のとき、 $t$ は0または1、 $k = 2$ の場合で $u = 0$ のとき、 $t$ は1である。

$X^1 \sim X^3$ については $p$ が0の場合と同じ条件であり、 $X^4$ が $N$ の場合は、 $N$ の2個の結合手のうちの一方が2重結合となる場合がある。一方が単結合となるか、両方とも単結合の場合は、結合手に $R^3$ 、 $R^4$ 、および $Y^2$ 、水素から選ばれる基が1個結合している状態を示す。

$p$ が1の場合、一般式(1)中の $C$ は $p$ が0の場合と同じであり、構造単位(II)中の $C$ は全て炭素元素を示し、それぞれの $C$ の2個の結合手中どちらか一方の結合手が2重結合となる場合がある。一方が2重結合の場合および2重結合がない場合とも残りの1個または2個の単結合の結合手の表示は省略されており、省略されている結合手に $R^3$ 、 $R^4$ 、および $Y^3$ 、水素から選ばれる基が2個結合している状態を示す。

#### 【0017】

一般式(1)で表される複素環式化合物は、例えば、複素環の基本骨格となるピリジン等の化合物及びそれらの誘導体(a)と炭素数6~30のアルキル基、アルケニル基、アミド基、シクロアルキル基、アリール基を有する化合物(b)とをモル比(a):(b)を1:5~5:1、好ましくは、1:2~2:1の割合で反応させて得られる反応生成物である。

モル比(a):(b)を1:5以上および5:1以下とすることにより、本発明の添加剤の有効成分量が少なくなるのを防ぎ、摩耗低減効果を示すために多量添加する必要が生じるのを防ぐ。

(a)と(b)の反応は、室温~200、好ましくは約50~150で行う。反応は、無触媒でも触媒の存在下で行なってもよい。

また、反応を行うに際して溶剤、例えば、ヘキサン、トルエン、キシレン、THF、DMF等の有機溶剤を使用することもできる。

#### 【0018】

一般式(1)で表される複素環式化合物において、複素環の基本骨格となるピリジン等の化合物及びそれらの誘導体(a)としては、ピリジン、メチルピリジン、ジメチルピリジン、エチルピリジン、エチルメチルピリジン、ビニルピリジン、アミノピリジン、オキシピリジン、のようなピリジン類；ピロール、メチルピロール、エチルピロール、アミノピロール、ピロールカルボン酸のようなピロール類；2-アミノウラシル、5-メチルシトシン、ウラシル、チミンのようなピリミジン類；ベンゾピラゾール、メチルピラゾール、エチルピラゾール、アミノピラゾールのようなピラゾール類；ピリダジン、メチルピリダジン、エチルピリダジンのようなピリダジン類；6-アミノインダゾール、インダゾールのようなインダゾール類；メチルピラジン、エチルピラジン、アミノピラジンのようなピラジン類；1,2,3-ベンゾトリアジン、アミノトリアジンのようなトリアジン類；3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾール、3-アミノ-1,2,4-トリアゾールのようなトリアゾール類；5,5-ジメチルヒダントイン、メチルイミダゾリジン、エチルイミダゾリジン、アミノイミダゾリジンのようなイミダゾリジン類；グリセロールホルマール；メチルベンゾトリアゾール、エチルベンゾトリアゾール、アミノベンゾトリアゾールのようなベンゾトリアゾール類；メチルテトラゾール、アミノテトラゾールのようなテトラゾール類；メチルオキサゾール、アミノオキサゾールのようなオキサゾール類、メチルオキサジアゾール、アミノオキサジアゾールのようなオキサジアゾール類；メチルチアゾール、アミノチアゾールのようなチアゾール類；メチルチアジアゾール、アミノチアジアゾールのようなチアジアゾール類；フラン類；ジオキサン類；ピラン類；チオフエン類及びそれらの誘導体があげられる。

#### 【0019】

また、化合物(a)に置換基として炭化水素基又はアミノ基、アミド基、水酸基、カル

10

20

30

40

50

ボニル基、アルデヒド基、カルボキシル基、エステル基、エーテル基、ハロゲン基及びそれらで置換された炭化水素基または同官能基に同官能基を含む炭化水素残基が付加したものでよい。

炭化水素基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等があげられる。

#### 【0020】

化合物(b)としては、オレイン酸クロライド、ヘプチルウンデカン酸クロライド、トリデカン酸クロライド、イソステアリン酸クロライド、ポリイソブタン(例えば、 $M_w = 350$ )酸クロライド、オレイル酸プロマイドのような高級脂肪酸ハロゲン化物類、オレイン酸無水物、ヘプチルウンデカン酸無水物、トリデカン酸無水物、イソステアリン酸無水物のような脂肪酸無水物類、オレイルプロマイド、ヘプチルウンデシルプロマイド、トリデシルプロマイド、イソステアリルプロマイドのような脂肪族ハロゲン化物類、オレイルトシレート、ヘプチルウンデシルトシレート、トリデシルトシレート、イソステアリルトシレートのような脂肪族トシレート類、オレイルメシレート、ヘプチルウンデシルメシレート、トリデシルメシレート、イソステアリルメシレートのような脂肪族メシレート類などが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種類以上の混合物として用いても良い。また、その他の合成方法として、アミジン類とグリオキサール類との反応やエチレンジアミン類とカルボン酸類との反応等により複素環式化合物を得る方法もある。

10

#### 【0021】

一般式(1)で表される複素環式化合物におけるpが0の場合の環状構造部分またはpが1の場合の2つの環状構造部分は上記化合物(a)に由来する。 $Y^1$ および $Y^2$ のうちの少なくとも一方は化合物(b)に由来する。

20

一般式(1)で表される複素環式化合物の基本骨格は、1つの環がN(窒素)及び/又はO(酸素)及び/又はS(硫黄)の数の合計が1~3である飽和又は不飽和化合物である。

#### 【0022】

上記のようにして得られる本発明の潤滑油添加剤である一般式(1)で表される複素環式化合物を必要に応じて添加される各種潤滑油添加剤とともに潤滑油基油と混合することにより、潤滑油組成物が得られる。

#### 【0023】

各種添加剤としては、下記のようなものがある(カッコ内に後記する潤滑油基油を含む潤滑油組成物全量中の好ましい含有量及びより好ましい含有量を記載する)。

30

ポリメタクリレート系等の粘度指数向上剤(好ましくは、1~12、より好ましくは1~4質量%)、ベンゾトリアゾール系等の腐食防止剤(好ましくは、0.01~3、より好ましくは0.01~1.5質量%)、アルキル化ジフェニルアミン等の酸化防止剤(好ましくは、0.01~5、より好ましくは0.01~1.5質量%)、ポリブテニルコハク酸イミド等の分散剤(0.1~10、より好ましくは0.1~5質量%)、潤滑油流動性向上剤(好ましくは、0.01~2、より好ましくは0.01~1.5質量%)、アルケニルコハク酸エステル系等の防錆剤(好ましくは、0.01~6、より好ましくは0.01~3質量%)、ポリメタクリレート等の流動点降下剤(好ましくは、0.01~1.5、より好ましくは0.01~0.5質量%)、泡止め剤(好ましくは、0.001~0.1、より好ましくは0.001~0.01質量%)、亜リン酸エステル系等の摩耗防止剤(好ましくは、0.001~5、より好ましくは0.001~1.5質量%)、シール膨潤剤(好ましくは、0.1~8、より好ましくは0.1~4質量%)、脂肪酸アミド等の摩擦調整剤(好ましくは、0.01~3、より好ましくは0.01~1.5質量%)等が挙げられる。

40

なお、本発明の潤滑油添加剤は潤滑油基油との合計量中0.01~10質量%、好ましくは、0.05~5質量%、より好ましくは、0.1~2質量%になるように使用される。0.01質量%以上とすることにより、摩擦低減効果が発揮され、10質量%以下とすることにより、コスト増を避け、かつ、潤滑油基油が有する本来の特性を低下させること

50

を防止することができる。

【0024】

潤滑油基油としては、特に限定されることなく、鉱油系および合成系の各種の潤滑油基油を使用することができる。

鉱油系潤滑油基油として、具体的には、原油を常圧蒸留及び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を適宜組み合わせ精製した炭化水素油が挙げられる。

ここで、炭化水素油としては、例えば、パラフィン系鉱油、ナフテン系鉱油、芳香族系鉱油などの潤滑油のいずれでも使用することができる。

また、合成系の潤滑油基油として、具体的には、ポリフェニルエーテルのようなフェニルエーテル系合成油、ポリオレフィン（ポリブテン、1オクテンオリゴマー、1デセンオリゴマー等またはこれらの水添物）のようなポリオレフィン系合成油、アルキルベンゼンのようなベンゼン系合成油、アルキルナフタレンのようなナフタレン系合成油、ジエステル（ジトリデシルグルタレート、ジエチルヘキシルアジペート、ジイソデシアジペート、ジトリデシアジペート、ジエチルヘキシルセバケート等）、ポリオールエステル（トリメチロールプロパンカプリエート、トリメチロールプロパンベラルゴネート、ペンタエリスリトール2エチルヘキサノエート、ペンタエリスリトールベラルゴネート等）のようなエステル系合成油、ポリオキシアルキレングリコールのようなグリコール系合成油、ポリフェニルエーテルのようなエーテル系合成油、シリコンフッ素化油のようなシリコン系合成油等を使用することができる。これらの基油は単独で用いてもよいし、2種類以上の混合物として用いても良い。

本発明の潤滑油添加剤を潤滑油基油に添加した潤滑油組成物を内燃機関や駆動系の湿式条件下で使用した場合、摩擦低減効果が顕著で、主として摩擦低減剤として作用する。

【0025】

本発明の潤滑油添加剤およびそれを含む潤滑油組成物を、摺動部の少なくとも一部にダイヤモンドライクカーボン（DLC）膜を有する低摩擦摺動部材の適応箇所として以下のような例が挙げられる。

内燃機関においては、ピストンリングとシリンダー、ピストンスカートとシリンダー、ピストンピンとコンロッド、ピストンピンとブッシュ、カムとシム、カムとロッカーアーム、カムジャーナルとカムシャフト、ローラーロッカーアームのニードルベアリング部、ロッカーアームとロッカーシャフト、ローラータペットとカム、クラクシャフトのピンとコンロッド、クラクシャフトの軸受部、タイミングチェーンを構成するプレートとピン、タイミングチェーンとスプロケット、タイミングチェーンガイド用シューとチェーン、タイミングチェーンのテンショナー用シューとチェーン、バルブシート面とバルブフェース面、バルブのステム面とステムガイド、ステム面とステムシール、ステムエンドとバルブリフター、オイルポンプのアウトギアとインナーギア、オイルポンプのアウトロータとインナーロータ、ターボチャージャーの転がり部、ターボチャージャーのスラスト軸受部等を挙げることができる。

自動変速機においては、歯車の歯面、歯車の軸受部、オイルポンプのドリブングアとドライブギア等が挙げられる。

無段変速機とは、連続的に変速可能な自動変速機のことであり、本明細書では駆動軸と従動軸に固定プーリーと可動プーリーを取付け、この2つのプーリー間を金属ベルトあるいは金属チェーンを介して動力を伝達し、無段階に変速する無段変速機を意味する。無段変速機においては、歯車の歯面、歯車の軸受部、オイルポンプのドリブングアとドライブギア、金属ベルトのスチールブロックとスチールバンド、金属チェーンのブロックとピン、ピンとリンク、ブロックとリンク等が挙げられる。

手動変速機用においては、歯車の歯面、歯車の軸受部、シフトフォーク爪部とスリーブ、シフトフォークのヘッドとインナーレバー等が挙げられる。

終減速機においては、歯車の歯面、歯車の軸受部、入力および出力軸のシール部等が挙げられる。

10

20

30

40

50

車両用ショックアブソーバーにおいては、ピストンロッドとブッシュ、ピストンロッドとシュー等が挙げられる。

電動パワーステアリングにおいては、ウォームホイールとウォームが挙げられる。

冷媒圧縮機は主なタイプとして、レシプロタイプ、斜板タイプ、ベーンロータリタイプ、ローリングピストンタイプ、スクロールタイプがある。レシプロタイプにおいては、ピストンリングとシリンダー、ピストンとシリンダー、ピストンとピストンピン、ピストンピンとコンロッド、コンロッドとクランクシャフト、クランクシャフトの軸受部等が挙げられる。斜板タイプにおいては、斜板とシュー、ピストンの球面座とシュー、シャフトのスラスト軸受部、シャフトのジャーナル軸受部、ピストンとシリンダー、ピストンリングとシリンダー等が挙げられる。ベーンロータリタイプにおいては、ベーン先端とシリンダー、ベーンとローター、ベーン側面とシリンダー、ローターとシリンダー等が挙げられる。

10

ローリングピストンタイプにおいては、ベーンとローリングピストン、ローリングピストンとシリンダー、ベーンとシリンダー等が挙げられる。

スクロールタイプにおいては、ラップ先端と平板、シャフトの軸受部、オルダム機構の場合はオルダムリングと旋回スクロール、オルダムリングとフレーム、ピンクランク機構の場合はドライブベアリング、駆動ピンと偏芯ブッシュ等が挙げられる。

油圧ポンプ・モーターにおいては、シリンダーとピストン、アキシヤル型のロッドレス型におけるピストンとカム、ピストンとスリッパ、カムとスリッパ、ロット型ピストンにおけるロッドとピストン、ロッドと軸受部等が挙げられる。

20

#### 【 0 0 2 6 】

ダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜を有する低摩擦摺動部材の相手部材については特に制限はなく、例えば、鉄基部材、アルミニウム合金部材あるいは樹脂やゴム材などの有機材料を挙げることができる。

ここで、前記DLC膜を有する低摩擦摺動部材は表面にDLC膜を有し、同膜を構成するDLCは主として炭素元素からなる非晶質であり、炭素同士の結合形態がダイヤモンド構造(SP3結合)とグラファイト構造(SP2結合)の両方からなるものである。

具体的には、炭素元素だけからなるa-C(アモルファスカーボン)、水素を含有するa-C:H(水素アモルファスカーボン)、及びチタン(Ti)やモリブデン(Mo)等の金属元素を一部に含むMeCが挙げられるが、本発明の潤滑油添加剤に対しては水素を含有するa-C:H系材料からなるDLC膜を有する低摩擦摺動部材が好適である。

30

一方、鉄基部材の構成材料としては、例えば、浸炭鋼SCM420やSCr420(JIS)などを挙げることができる。

アルミニウム合金部材の構成材料としては、ケイ素を4~20質量%及び銅を1.5~5.0質量%含む亜共晶アルミニウム合金又は過共晶アルミニウム合金を用いることが好ましい。具体的には、AC2A、AC8A、ADC12、ADC14(いずれも、JIS)などを挙げることができる。

また、DLC膜を有する低摩擦摺動部材及び鉄基部材、あるいはDLC膜を有する低摩擦摺動部材及びアルミニウム合金部材のそれぞれの表面粗さは算術平均粗さRaで0.1μm以下であることが摺動の安定性の面から好適である。0.1μm以下であることにより、局部的なスカuffingが形成されにくく摩擦係数の増大を抑制することができる。さらに、上記DLC膜を有する低摩擦摺動部材は表面硬さがマイクロビッカース硬さ(98mN荷重)でHv1000~3500、厚さが0.3~2.0μmであることが好ましい。DLC膜を有する低摩擦摺動部材の表面硬さ及び厚さが上記範囲にあれば摩滅や剥離が防止される。

40

一方、前記鉄基部材は表面硬さがロックウェル硬さ(Cスケール)でHRC45~60であることが好ましい。この場合は、カムフォロワー部材のように700MPa程度の高面圧下の摺動条件においても、DLC膜の耐久性を維持できるので有効である。また、前記アルミニウム合金部材は表面硬さがブリネル硬さでHB80~130であることが好ましい。鉄基部材の表面硬さがHRC45以上であれば高面圧下で座屈して剥離するのを抑

50

制することができる。また、アルミニウム合金部材の表面硬さが上記範囲であればアルミニウム合金部材の摩耗を抑制することができる。

また、樹脂として、ポリアミドイミド、PTEF等を、ゴム材としてNBR、HNBR、EPDM、CR等も相手材として使用できる。 DLC膜を有する低摩擦摺動部材の母材はなんら制限されることなく、金属、樹脂、ゴム材等いずれの材料でも使用できる。

【実施例】

【0027】

以下に本発明の実施例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0028】

合成例 1

500ミリリットルのフラスコに、3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾール5.0g(0.05モル)、トリエチルアミン5.3g(0.053モル)、THF200ミリリットルを入れ、還流攪拌した。それにTHF50ミリリットルに溶解したオレイン酸クロライド15.0g(0.05モル)を滴下し、4時間反応させた。反応混合物をろ過し、THFを留去後、トルエン200ミリリットルに溶解して水洗した。硫酸マグネシウムで乾燥後、トルエンを留去して複素環式化合物を得た。得られた複素環式化合物の収量は16gであった。

得られた複素環式化合物の主成分の構造式は、一般式(1)におけるpが0、mおよびnはいずれも1、 $X^1$ 、 $X^2$ および $X^3$ がいずれもN、x、yおよびvのいずれかひとつが0、他の2つが1、 $R^1$ および $R^2$ の一方がオレイン酸アミド基、他方が水素、 $Y^1$ がアミノ基、 $Y^2$ が水素である。この複素環式化合物を「添加剤1」とする。

【0029】

合成例 2

3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾールの代わりに3-アミノ-1,2,4-トリアゾール4.2g(0.05モル)を使用した以外は、合成例1と同様に反応を行った。得られた複素環式化合物の収量は16gであった。

得られた複素環式化合物の主成分の構造は、一般式(1)におけるpが0、mおよびnはいずれも1、 $X^1$ 、 $X^2$ および $X^3$ がいずれもN、x、yおよびvのいずれかひとつが0、他の2つが1、 $R^1$ および $R^2$ の一方がオレイン酸アミド基、他方が水素、 $Y^1$ および $Y^2$ が水素である。この複素環式化合物を「添加剤2」とする。

【0030】

合成例 3

3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾールの代わりに6-アミノインダゾール6.7g(0.05モル)を使用した以外は、合成例1と同様に反応を行った。得られた複素環式化合物の収量は17gであった。

得られた複素環式化合物の主成分の構造は、一般式(1)におけるpが1、mが1、nが0、kが0、 $X^1$ 、 $X^3$ がN、xが0、vが1、wが0、uが4、 $R^1$ および $R^2$ が水素、 $R^3$ および $R^4$ の一方がオレイン酸アミド基、他方が水素、 $Y^1$ 、 $Y^2$ および $Y^3$ が水素である。この複素環式化合物を「添加剤3」とする。

【0031】

合成例 4

オレイン酸クロライドの代わりにヘプチルウンデカン酸クロライド15.1g(0.05モル)を使用した以外は、合成例1と同様に反応を行った。得られた複素環式化合物の収量は17gであった。

得られた複素環式化合物の主成分の構造式は、一般式(1)におけるpが0、mおよびnはいずれも1、 $X^1$ 、 $X^2$ および $X^3$ がいずれもN、x、yおよびvのいずれかひとつが0、他の2つが1、 $R^1$ および $R^2$ の一方がヘプチルウンデカン酸アミド基、他方が水素、 $Y^1$ および $Y^2$ が水素である。この複素環式化合物を「添加剤4」とする。

【0032】

10

20

30

40

50

## 合成例 5

3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾールの代わりに2-アミノウラシル6.4g(0.05モル)を使用した以外は、合成例1と同様に反応を行った。得られた複素環式化合物の収量は17gであった。

得られた複素環式化合物の構造式は、一般式(1)におけるpが0、mが1、nが0、vが3、 $X^1$ および $X^3$ がそれぞれN、xが1、 $R^1$ および $R^2$ の一方がオレイン酸アミド基、他方が水素、 $Y^1$ および $Y^2$ が水酸基である化合物と $R^1$ および $R^2$ の一方がオレイルエーテル基、他方が水素、 $Y^1$ が水酸基、 $Y^2$ がアミノ基である化合物の混合物である。この複素環式化合物を「添加剤5」とする。

【0033】

10

## 合成例 6

3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾールの代わりに5,5-ジメチルヒダントイン6.4g(0.05モル)を使用した以外は、合成例1と同様に反応を行った。得られた複素環式化合物の収量は16gであった。

得られた複素環式化合物の主成分の構造式は、一般式(1)におけるpが0、mが1、nが0、 $X^1$ および $X^3$ がそれぞれN、xが1、vが2、 $R^1$ および $R^2$ の一方がオレイン酸アミド基、他方が水素、 $Y^1$ がカルボニル基として2つ、 $Y^2$ がメチル基として2つである。この複素環式化合物を「添加剤6」とする。

【0034】

20

## 合成例 7

3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾールの代わりにグリセロールホルマル5.2g(0.05モル)を使用した以外は、合成例1と同様に反応を行った。得られた複素環式化合物の収量は15gであった。

得られた複素環式化合物の主成分の構造は、一般式(1)におけるpが0、mが1、nが0、 $X^1$ 、 $X^3$ が、xが3、vが1、 $R^1$ および $R^2$ の一方がオレイルエーテル基、他方が水素、 $Y^1$ および $Y^2$ が水素である。この複素環式化合物を「添加剤7」とする。

【0035】

## 合成例 8

3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾールの代わりにコウジ酸7.1g(0.05モル)を使用した以外は、合成例1と同様に反応を行った。得られた複素環式化合物の収量は16gであった。

得られた複素環式化合物の主成分の構造は、一般式(1)におけるpが0、mおよびnが0、 $X^3$ が、vが5、 $R^1$ および $R^2$ の一方がオレイルメチルエーテル基、他方が水素、 $Y^1$ が水酸基、 $Y^2$ がカルボニル基である化合物と $R^1$ および $R^2$ の一方がオレイルエーテル基、他方が水素、 $Y^1$ がヒドロキシメチル基、 $Y^2$ がカルボニル基である化合物の混合物である。この複素環式化合物を「添加剤8」とする。

【0036】

30

## 合成例 9

オレイン酸クロライドの代わりにトリデカン酸クロライド24.3g(0.05モル)を使用した以外は、合成例1と同様に反応を行った。得られた複素環式化合物の収量は26gであった。

得られた複素環式化合物の主成分の構造式は、一般式(1)におけるpが0、mおよびnはいずれも1、 $X^1$ 、 $X^2$ および $X^3$ がいずれもN、x、yおよびvのいずれかひとつが0、他の2つが1、 $R^1$ および $R^2$ の一方がトリデカン酸アミド基、他方が水素、 $Y^1$ がアミノ基、 $Y^2$ が水素である。この複素環式化合物を「添加剤9」とする。

【0037】

40

## 合成例 10

オレイン酸クロライドの代わりにポリイソブタン(Mw=350)酸クロライド20.7g(0.05モル)を使用した以外は、合成例1と同様に反応を行った。得られた複素環式化合物の収量は23gであった。

50

得られた複素環式化合物の主成分の構造式は、一般式(1)におけるpが0、mおよびnはいずれも1、 $X^1$ 、 $X^2$ および $X^3$ がいずれもN、x、yおよびvのいずれかひとつが0、他の2つが1、 $R^1$ および $R^2$ の一方がポリイソブタン酸アミド基、他方が水素、 $Y^1$ がアミノ基、 $Y^2$ が水素である。この複素環式化合物を「添加剤10」とする。

## 【0038】

## 合成例11

500ミリリットルのフラスコに、NaH 1.3g(0.055モル)、DMF 100ミリリットルを入れた。それにDMF 100ミリリットルに溶解した3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾール5.0g(0.05モル)を滴下し、100 で2時間反応させた。次いで、反応混合物にオレイルプロマイド16.6g(0.05モル)を滴下し、100 で4時間反応させた。DMFを留去後、トルエン200ミリリットルに溶解して水洗した。硫酸マグネシウムで乾燥後、トルエンを留去して複素環式化合物を得た。得られた複素環式化合物の収量は15gであった。

10

得られた複素環式化合物の主成分の構造式は、一般式(1)におけるpが0、mおよびnはいずれも1、 $X^1$ 、 $X^2$ および $X^3$ がいずれもN、x、yおよびvのいずれかひとつが0、他の2つが1、 $R^1$ および $R^2$ の一方がオレイル基、他方が水素、 $Y^1$ および $Y^2$ がいずれもアミノ基である。この複素環式化合物を「添加剤11」とする。

## 【0039】

## 合成例12

3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾールの代わりに3-アミノ-1,2,4-トリアゾール4.2g(0.05モル)を使用した以外は、合成例11と同様に反応を行った。得られた複素環式化合物の収量は14gであった。

20

得られた複素環式化合物の主成分の構造式は、一般式(1)におけるpが0、mおよびnはいずれも1、 $X^1$ 、 $X^2$ および $X^3$ がいずれもN、x、yおよびvのいずれかひとつが0、他の2つが1、 $R^1$ および $R^2$ の一方がオレイル基、他方が水素、 $Y^1$ がアミノ基、 $Y^2$ が水素である。この複素環式化合物を「添加剤12」とする。

## 【0040】

## 合成例13

3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾールの代わりに6-アミノインダゾール6.7g(0.05モル)を使用した以外は、合成例11と同様に反応を行った。得られた複素環式化合物の収量は16gであった。

30

得られた複素環式化合物の主成分の構造は、一般式(1)におけるpが1、mが1、nが0、kが0、 $X^1$ および $X^3$ がN、xが0、vが1、wが0、uが4、 $R^1$ および $R^2$ の一方がオレイル基、他方が水素、 $R^3$ および $R^4$ が水素、 $Y^1$ および $Y^2$ が水素、 $Y^3$ がアミノ基である。この複素環式化合物を「添加剤13」とする。

## 【0041】

## 合成例14

500ミリリットルのフラスコにNaH 1.3g(0.055モル)およびキシレン100ミリリットルに溶解した合成例11で得られた化合物16.8g(0.05モル)を滴下し、100 で2時間反応させた。次いで、その中に2-プロモエタノール6.9g(0.055モル)を滴下し、100 で4時間反応させた。反応物を水洗、乾燥後、キシレンを留去して複素環式化合物を得た。得られた複素環式化合物の収量は22gであった。

40

得られた複素環式化合物の主成分の構造は、一般式(1)におけるpが0、mおよびnはいずれも1、 $X^1$ 、 $X^2$ および $X^3$ がいずれもN、x、yおよびvのいずれかひとつが0、他の2つが1、 $R^1$ および $R^2$ の一方がオレイル基、他方が水素、 $Y^1$ がヒドロキシエチルアミノ基、 $Y^2$ がアミノ基である。この複素環式化合物を「添加剤14」とする。

## 【0042】

## 合成例15

500ミリリットルのフラスコに3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾール5.0g

50

(0.05モル)、ジ-t-ブチルピロカーボネート10.9g(0.05モル)、トリエチルアミン5.5g(0.055モル)およびDMF100ミリリットルを入れ、60で1時間反応させて反応混合物Aを得た。

一方、別の500ミリリットルのフラスコにNaH1.3g(0.055モル)およびDMF100ミリリットルを入れた。この中に上記反応混合物Aを滴下し、100で2時間反応させて反応混合物Bを得た。次いで、反応混合物Bにオレイルプロマイド16.6g(0.05モル)を滴下し、100で4時間反応させた。DMFを留去後、トルエン200ミリリットルに溶解し、HCl水溶液で酸性条件下60で2時間反応させた。次いで、NaOH水溶液で中和しトルエン層を水洗した。次いでトルエン層を硫酸マグネシウムで乾燥し、トルエンおよび軽質分を留去して15gの複素環化合物を得た。得られた素環化合物の主成分の構造式は一般式(I)におけるpが0、mおよびnはいずれも1、 $X^1$ 、 $X^2$ および $X^3$ がいずれもN、x、yおよびvのいずれかひとつが0、他の2つが1、 $R^1$ および $R^2$ の一方がオレイルアミノ基、他方が水素、 $Y^1$ がアミノ基、 $Y^2$ が水素である。この複素環式化合物を「添加剤15」とする。

10

## 【0043】

## 合成例16

2-プロモエタノールの代わりに2-プロモエチルアミン6.8g(0.05モル)を使用した以外は、合成例14と同様に反応を行った。得られた複素環式化合物の収量は22gであった。

得られた複素環式化合物の主成分の構造式は、一般式(I)におけるpが0、mおよびnはいずれも1、 $X^1$ 、 $X^2$ および $X^3$ がいずれもN、x、yおよびvのいずれかひとつが0、他の2つが1、 $R^1$ および $R^2$ の一方がオレイル基、他方が水素、 $Y^1$ がアミノエチルアミノ基、 $Y^2$ がアミノ基である。この複素環式化合物を「添加剤16」とする。

20

## 【0044】

## 合成例17

500ミリリットルのフラスコに、アミノグアジニン・塩酸塩12.1g(0.11モル)、オレイン酸28.2g(0.1モル)、キシレン200ミリリットル、1M(モル/リットル)のNaOH水溶液110ミリリットルを供給して窒素気流下、150で2時間攪拌しながら反応させた。次いでキシレン層を分離して水洗した。水洗後のキシレン層を500ミリリットルのフラスコに供給して、窒素気流下、キシレンを留去しながら160に昇温し、2時間攪拌下反応させた後、キシレンを減圧留去して27gの複素環式化合物を得た。

30

得られた複素環式化合物の主成分の構造式は、一般式(I)におけるpが0、mおよびnはいずれも1、 $X^1$ 、 $X^2$ および $X^3$ がいずれもN、x、yおよびvのいずれかひとつが0、他の2つが1、 $R^1$ および $R^2$ の一方が8-ヘプタデセニル基、他方が水素、 $Y^1$ および $Y^2$ の一方がアミノ基、他方が水素である。この複素環式化合物を「添加剤17」とする。

## 【0045】

## 実施例1~17

100ニュートラル留分の鉱油に粘度指数向上剤5.5質量%、流動性向上剤0.3質量%、酸化防止剤0.3質量%、無灰系分散剤5質量%、金属系清浄剤1.2質量%、ZnDTP1質量%、「添加剤1~17」を全質量中1質量%になるように配合して潤滑油組成物を調製した。各潤滑油組成物の性能を、往復動摩擦試験機(試験方法1)およびSRV試験機(試験方法2)により評価した。

40

実施例1~8の結果を表1に、実施例9~17の結果を表2に示す。実施例1および8についてのみ試験方法1および試験方法2により評価した。

## 【0046】

## 実施例18~20

100ニュートラル留分の鉱油に「添加剤1、8、および12」を全質量中0.5質量%になるように配合し、潤滑油組成物を調製した。各潤滑油組成物の性能を、往復動摩擦

50

試験機（試験方法1）およびSRV試験機（試験方法2）により評価した。その結果を表3に示す。

【0047】

比較例1

100ニュートラル留分の鉱油に全質量基準で粘度指数向上剤が5.5質量%、流動性向上剤が0.3質量%、酸化防止剤が0.3質量%、無灰系分散剤が5質量%、金属系清浄剤が1.2質量%、ZnDTPが1質量%になるように配合した潤滑油組成物を使用して往復動摩擦試験機（試験方法1）およびSRV試験機（試験方法2）により評価した。その結果を表2に示す。

【0048】

比較例2

100ニュートラル留分の鉱油に、全質量基準で粘度指数向上剤が5.5質量%、流動性向上剤が0.3質量%、酸化防止剤が0.3質量%、無灰系分散剤が5質量%、金属系清浄剤が1.2質量%、ZnDTPが1質量%、「添加剤18」（市販のオレイン酸アミド）が1質量%になるように配合し、比較用の潤滑油組成物を調製して往復動摩擦試験機（試験方法1）およびSRV試験機（試験方法2）により評価した。その結果を表2に示す。

【0049】

比較例3

100ニュートラル留分の鉱油に全質量基準で粘度指数向上剤が5.5質量%、流動性向上剤が0.3質量%、酸化防止剤が0.3質量%、無灰系分散剤が5質量%、金属系清浄剤が1.2質量%、ZnDTPが1質量%、「添加剤19」（市販のグリセロールモノオレエート）が1質量%になるように配合し、比較用の潤滑油組成物を調製して往復動摩擦試験機（試験方法1）およびSRV試験機（試験方法2）により評価した。その結果を表2に示す。

【0050】

比較例4

100ニュートラル留分の鉱油を使用し、性能を往復動摩擦試験機（試験方法1）およびSRV試験機（試験方法2）により評価した。その結果を表3に示す。

【0051】

比較例5

100ニュートラル留分の鉱油に「添加剤20」（市販のMODTC）が全質量中0.4質量%、「添加剤21」（市販のZnDTP）が全質量中0.5質量%になるように配合し、比較用の潤滑油組成物を調製して性能を往復動摩擦試験機（試験方法1）およびSRV試験機（試験方法2）により評価した。その結果を表3に示す。

【0052】

<試験方法および試験条件>

1. 試験方法1（表1、表2）

試験機： 往復動摩擦試験機

試験片：

摩擦試験\*1) 試験板 SCM415、試験球SUJ-2(1/2インチ)

摩擦試験\*2) 試験板 A1050、試験球SUJ-2(1/2インチ)

試験条件： 油温100、すべり速度3mm/sec、荷重200g

判定： 摩擦係数

2. 試験方法2（表3）

試験機： SRV試験機

試験片： 試験板 SCM420材上に水素未含有DLCをコーティング

SCM420材上に水素20原子%含有DLCをコーティング

試験筒 FCD700

試験条件： 油温80、振幅1.5mm、周波数50Hz、荷重：400N

10

20

30

40

50

判定：

摩擦係数 \* 1 ) 試験板に、水素未含有D L Cコーティング材を使用

摩擦係数 \* 2 ) 試験板に、水素20原子%含有D L Cコーティング材を使用

【 0 0 5 3 】

【表 1】

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
鉍油(質量%)	85.7	85.7	85.7	85.7	85.7	85.7	85.7	85.7
添加剤1	1							
添加剤2		1						
添加剤3			1					
添加剤4				1				
添加剤5					1			
添加剤6						1		
添加剤7							1	
添加剤8								1
摩擦係数*1)	0.106	0.106	0.110	0.131	0.133	0.128	0.116	0.127
摩擦係数*2)	0.128							0.135

\*1) 試験板SCH415、試験球SUJ-2(1/2インチ)

\*2) 試験板A1050、試験球SUJ-2(1/2インチ)

【 0 0 5 4 】

10

20

30

表2

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	比較例1	比較例2	比較例3
鉱油(質量%)	85.7	85.7	85.7	85.7	85.7	85.7	85.7	85.7	85.7	86.7	85.7	85.7
添加剤9	1											
添加剤10		1										
添加剤11			1									
添加剤12				1								
添加剤13					1							
添加剤14						1						
添加剤15							1					
添加剤16								1				
添加剤17									1			
添加剤18											1	
添加剤19												1
摩擦係数*1)	0.138	0.133	0.098	0.096	0.106	0.096	0.101	0.096	0.098	0.173	0.150	0.151
摩擦係数*2)										0.22	0.141	0.139

\* 1) 試験板SCH415、試験球SUJ-2(1/2インチ)

\* 2) 試験板A1050、試験球SUJ-2(1/2インチ)

【表 3】

表3

	実施例18	実施例19	実施例20	比較例4	比較例5
鉱油(質量%)	99.5	99.5	99.5	100	99.1
添加剤1	0.5				
添加剤8		0.5			
添加剤12			0.5		
添加剤20					0.4
添加剤21					0.5
摩擦係数*1)	0.072	0.035	0.065	0.113	0.106
摩擦係数*2)	0.112	0.121	0.114	0.150	0.118

\*1) 試験板(SCM420材)上に水素未含有DLCをコーティングしたもの、試験筒FCD700

\*2) 試験板(SCM420材)上に水素20原子%含有DLCをコーティングしたもの、試験筒FCD700

10

## 【0056】

上記表1および2における鉱油と各添加剤の配合量(いずれも単位は質量%)の合計の数値に前記粘度指数向上剤等その他の添加剤の配合量(合計13.3質量%)の数値を加えると100となる。

表1および表2の実施例1~17と比較例1~3それぞれにおける摩擦係数を対比することにより、本発明の潤滑油添加剤は、従来品よりも優れた摩擦低減効果を発揮することが分かる。

20

また、表3の実施例18~20と比較例4および5との対比により、表面にダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜を有する低摩擦摺動部材においても、本発明の潤滑油添加剤を含有する潤滑油組成物は、従来品よりも優れた摩擦低減効果を発揮することが分かる。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0057】

本発明の潤滑油添加剤を鉱油系の炭化水素油や合成系の潤滑油基油あるいはそれらの混合物に配合したものは、内燃機関や駆動系伝達機関における摺動部の摩擦特性を向上させ、優れた燃費低減効果を発揮する。しかも無灰系であることから、今後の環境対応型潤滑油添加剤として好適である。

30

本発明の潤滑油添加剤の具体的な用途としては、内燃機関用潤滑油、ギヤ油、軸受油、変速機油、ショックアブソーバー油及び工業用潤滑油等が挙げられる。また、ダイヤモンドライクカーボン(DLC)、TiN、CrNなど様々な硬質薄膜材料がコーティングされた低摩擦摺動部材が適用されている内燃機関、駆動系伝達機関、設備、加工用の潤滑油としても使用することができる。

## フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I  
C 1 0 N 40/02 (2006.01) C 1 0 N 40:02  
C 1 0 N 40/04 (2006.01) C 1 0 N 40:04  
C 1 0 N 40/25 (2006.01) C 1 0 N 40:25

(56) 参考文献 英国特許出願公開第 0 1 1 1 1 6 8 0 ( G B , A )  
特開 2 0 0 5 - 0 5 4 0 3 7 ( J P , A )  
特開昭 6 3 - 0 1 0 6 9 9 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 0 5 / 0 8 0 3 0 5 ( W O , A 1 )  
Lubrication Science , 1 9 9 3 年 , 5(3) , p.205-212

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C 1 0 M 1 3 3 / 4 4