

(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5月28日(28.05.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/076103 A1

(51) 国際特許分類:

C10M 161/00 (2006.01) C10N 40/00 (2006.01)
C10M 135/18 (2006.01) C10N 40/02 (2006.01)
C10M 145/14 (2006.01) C10N 40/04 (2006.01)
C10N 10/12 (2006.01) C10N 40/12 (2006.01)
C10N 20/04 (2006.01) C10N 40/25 (2006.01)
C10N 30/06 (2006.01) C10N 40/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/079329

(22) 国際出願日: 2014年11月5日(05.11.2014)

(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 2013-241848 2013年11月22日(22.11.2013) JP

(71) 出願人: 株式会社 A D E K A (ADEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 森泉 幸也 (MORIIZUMI, Yukiya); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号

株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 山本 賢二 (YAMAMOTO, Kenji); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 曾我 道治, 外 (SOGA, Michiharu et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 国際ビルディング 8階 曾我特許事務所 Tokyo (JP).

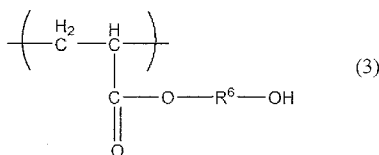
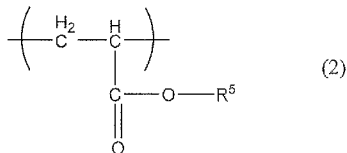
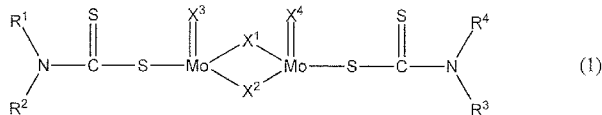
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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,

[続葉有]

(54) Title: LUBRICANT AGENT COMPOSITION AND LUBRICANT OIL COMPOSITION CONTAINING SAME

(54) 発明の名称: 潤滑剤組成物及びそれを含有する潤滑油組成物



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a lubricant oil additive composition which can exhibit a high friction-reducing effect even under a severe condition in which a high contact pressure is applied; and a lubricant oil composition in which the lubricant oil additive composition is contained to a base oil. For achieving the purpose, the present invention provides: a lubricant agent composition comprising (A) a molybdenum dithiocarbamate that is represented by general formula (1) and (B) a copolymer that contains a unit (a) represented by general formula (2) and a unit (b) represented by general formula (3) as essential constituent units, has a weight average molecular weight of 5,000 to 150,000 and also has a composition ratio of the unit (a) to the unit (b), i.e., (a)/(b), of 50/50 to 90/10 by mole; and a lubricant agent composition in which the lubricant agent composition is contained in a base oil.

(57) 要約: 本発明は、大きな接触面圧がかかる厳しい条件においても、高い摩擦低減効果を示す潤滑油添加剤組成物とそれを基油に配合した潤滑油組成物を提供することを目的とする。その目的を達成するため、本発明は一般式(1)で表されるモリブデンジチオカルバメート(A)と、一般式(2)で表されるユニット(a)及び一般式(3)で表されるユニット(b)を必須の構成ユニットとして含み、重量平均分子量が5,000~150,000であり、該ユニット(a)と該ユニット(b)の構成比がモル比で(a)/(b)~50/50~90/10である共重合体(B)を含有する潤滑剤組成

物及びそれを基油に配合した潤滑剤組成物を提供する。

WO 2015/076103 A1



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))

明 細 書

発明の名称：潤滑剤組成物及びそれを含有する潤滑油組成物

技術分野

[0001] 本発明は、大きな接触面圧下において良好な摩擦低減効果を示す潤滑油用添加剤とそれを基油に配合した潤滑油組成物に関する。

背景技術

[0002] 潤滑油は、摩擦部を有しているあらゆる機器及び機械類で使用される。これは、潤滑油が摩擦や摩耗、焼き付き等を出来るだけ抑え、機器及び機械類の寿命を延ばすための重要な役割を担っているからと言える。しかしながら、機器及び機械類の種類やその用途に応じて、潤滑油に求められる性能は様々であり、特に、大きな接触面圧がかかる厳しい条件での摩擦を低減させることは、潤滑業界では非常に困難なこととされている。

[0003] 潤滑油の性能評価には、実機で試験する方法から実機の摩擦部を想定したモデル機械で試験する方法まで様々な手法が用いられている。最終的に正確な実用性能を計るためには実機を使用することが好ましいが、実機試験は膨大な時間やコストを要するため初期の性能評価には実用的ではなく、第一段階の評価には実機の摩擦部を想定したモデル機械での評価が採用される場合が多い。摩擦や摩耗、焼き付き等の度合いを見るモデル試験は、接触形態により点接触、線接触、面接触の3つの形態に分類され、それぞれ代表的なものに、点接触には高速四球摩擦試験、ボールオンディスク摩擦摩耗試験、ボールオンプレート往復式摩耗試験等が挙げられ、線接触にはブロックオンライン摩擦試験機、二円筒試験等が挙げられ、面接触にはリングオンディスク摩擦摩耗試験、ブロックオンプレート摩擦摩耗試験等が挙げられる。中でも、点接触での試験は、線接触、面接触に比べ、大きな接触面圧がかかる試験であるため最も厳しい試験と言える。

[0004] 一般的に、既存の摩擦低減剤の中で摩擦低減効果が高いものとして有機モリブデン化合物がよく知られている（特許文献1～4）。有機モリブデン化

合物は、境界潤滑領域のような金属同士が接触する摺動面、すなわちある程度の温度と荷重がかかる部分で二硫化モリブデンの皮膜を形成し、摩擦低減効果を発揮すると言われており、エンジン油をはじめ、あらゆる潤滑油でその効果が認められている。しかしながら、有機モリブデン化合物は、いかなる条件下で使用しても摩擦低減効果を発揮するというわけではない。点接触のような大きな接触面圧がかかる厳しい条件下では、その効果が弱まり、摩擦を低減させることが困難となる場合がある。ゆえに市場では、どんな条件下でも摩擦低減効果を効果的に示す潤滑油添加剤の開発は強く望まれていた。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平9－151387号公報

特許文献2：特開平7－53983号公報

特許文献3：特開2008－189561号公報

特許文献4：特開平10－17586号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

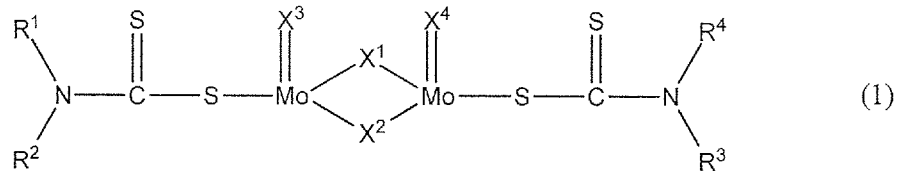
[0006] 従って、本発明が解決しようとする課題は、大きな接触面圧がかかる厳しい条件においても、高い摩擦低減効果を示す潤滑油用添加剤組成物とそれを基油に配合した潤滑油組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] そこで本発明者らは鋭意検討し、モリブデンジチオカルバメートとアクリル系ポリマーを併用することで、大きな接触面圧がかかる厳しい条件においても、高い摩擦低減効果を示す潤滑油用添加剤を見出し、本発明に至った。即ち、本発明は、下記の一般式（1）で表されるモリブデンジチオカルバメート（A）と、下記の一般式（2）で表されるユニット（a）及び下記の一般式（3）で表されるユニット（b）を必須の構成ユニットとして含み、重

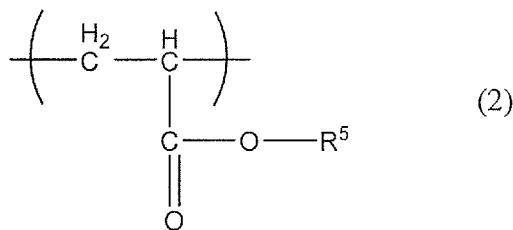
量平均分子量が5,000～150,000であり、該ユニット（a）と該ユニット（b）の構成比がモル比で（a）／（b）＝50／50～90／10である共重合体（B）を含有することを特徴とする潤滑剤組成物である。

[0008] [化1]



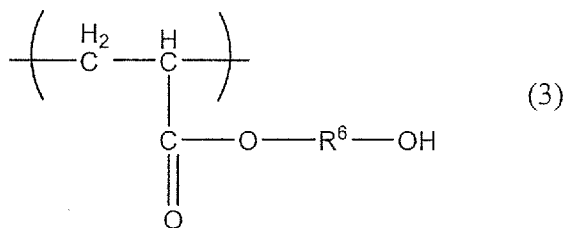
[0009]（式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立して炭素原子数1～20の炭化水素基を表し、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^4$ は、それぞれ独立して硫黄原子又は酸素原子を表す。）

[0010] [化2]



[0011]（式中、 R^5 は炭素数4～18のアルキル基を表す。）

[0012] [化3]



[0013]（式中、 R^6 は炭素数2～4のアルキレン基を表す。）

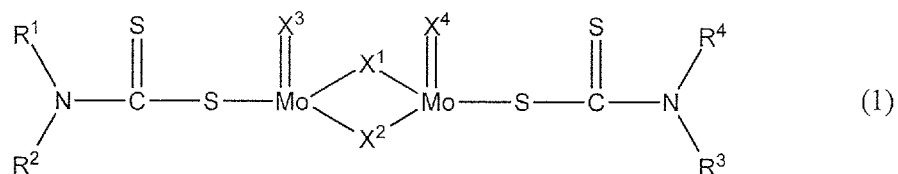
発明の効果

[0014] 本発明の潤滑油用添加剤組成物及びそれを基油に配合した潤滑油組成物は、大きな接触面圧がかかる厳しい条件においても、高い摩擦低減効果を示す。換言すると、本発明で使用する共重合体（B）が本発明で使用するモリブデンジチオカルバメート（A）と組み合わせることで、潤滑油におけるモリブデンジチオカルバメート（A）の有する摩擦低減効果をより強くする。

発明を実施するための形態

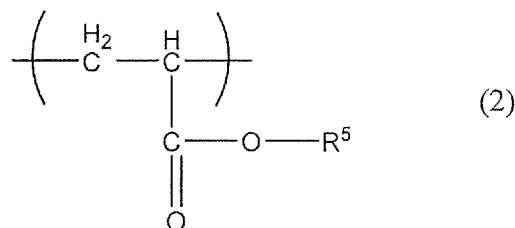
[0015] 本発明の潤滑剤組成物は、下記の一般式（１）で表されるモリブデンジチオカルバメート（Ａ）と、下記の一般式（２）で表されるユニット（ａ）及び下記の一般式（３）で表されるユニット（ｂ）を必須の構成ユニットとして含み、重量平均分子量が５，０００～１５０，０００であり、該ユニット（ａ）と該ユニット（ｂ）の構成比がモル比で（ａ）／（ｂ）＝５０／５０～９０／１０である共重合体（Ｂ）を含有することを特徴とする潤滑剤組成物である。

[0016] [化４]



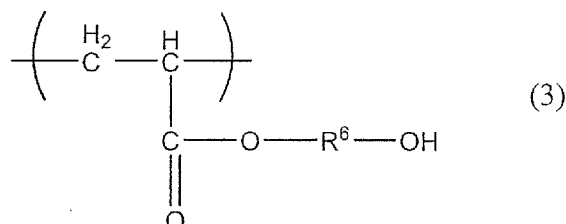
[0017] （式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立して炭素原子数１～２０の炭化水素基を表し、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^4$ は、それぞれ独立して硫黄原子又は酸素原子を表す。）

[0018] [化５]



[0019] （式中、 R^5 は炭素数４～１８のアルキル基を表す。）

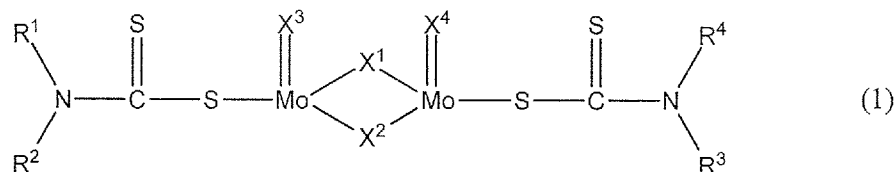
[0020] [化６]



[0021] （式中、 R^6 は炭素数２～４のアルキレン基を表す。）

[0022] 本発明に使用する有機モリブデン化合物は、下記の一般式（１）で表されるモリブデンジチオカルバメート（Ａ）である。

[0023] [化7]



[0024] (式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立して炭素原子数1～20の炭化水素基を表し、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^4$ は、それぞれ独立して硫黄原子又は酸素原子を表す。)

[0025] 一般式(1)において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立して、炭素数1～20の炭化水素基を表す。こうした基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、分岐鎖ペンチル基、第2級ペンチル基、第3級ペンチル基、*n*-ヘキシル基、分岐鎖ヘキシル基、第2級ヘキシル基、第3級ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、分岐鎖ヘプチル基、第2級ヘプチル基、第3級ヘプチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、分岐鎖オクチル基、第2級オクチル基、第3級オクチル基、*n*-ノニル基、分岐鎖ノニル基、第2級ノニル基、第3級ノニル基、*n*-デシル基、分岐鎖デシル基、第2級デシル基、第3級デシル基、*n*-ウンデシル基、分岐鎖ウンデシル基、第2級ウンデシル基、第3級ウンデシル基、*n*-ドデシル基、分岐鎖ドデシル基、第2級ドデシル基、第3級ドデシル基、*n*-トリデシル基、分岐鎖トリデシル基、第2級トリデシル基、第3級トリデシル基、*n*-テトラデシル基、分岐鎖テトラデシル基、第2級テトラデシル基、第3級テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、分岐鎖ペンタデシル基、第2級ペンタデシル基、第3級ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、分岐鎖ヘキサデシル基、第2級ヘキサデシル基、第3級ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、分岐鎖ヘプタデシル基、第2級ヘプタデシル基、第3級ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、分岐鎖オクタデシル基、第2級オクタデシル基、第3級オクタデシル基、*n*-ノナデシル基、分岐鎖ノナデシル基、第2級ノナデシル基、第3級ノナデシル基、*n*-イコシル基、分岐鎖イコシル基、第2級イコシル基、第3級イコシル基等の飽和脂肪族炭化水素基；ビニル基、1-プロペ

ニル基、アリル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-メチル-2-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、1-メチル-2-ブテニル基、2-メチル-2-ブテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、4-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、6-ヘプテニル基、1-オクテニル基、7-オクテニル基、8-ノネニル基、1-デセニル基、9-デセニル基、10-ウンデセニル基、1-ドデセニル基、4-ドデセニル基、11-ドデセニル基、12-トリデセニル基、13-テトラデセニル基、14-ペンタデセニル基、15-ヘキサデセニル基、16-ヘプタデセニル基、1-オクタデセニル基、2-エチル-1-オクタデセニル基、17-オクタデセニル基、18-ノナデセニル基、19-イコセニル基等の不飽和脂肪族炭化水素基；フェニル基、トルイル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ベンジル基、フェネチル基、スチリル基、シンナミル基、ベンズヒドリル基、トリチル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ウンデシルフェニル基、ドデシルフェニル基、スチレン化フェニル基、p-クミルフェニル基、フェニルフェニル基、ベンジルフェニル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基等の芳香族炭化水素基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、メチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、メチルシクロヘプチル基、メチルシクロオクチル基、4, 4, 6, 6-テトラメチルシクロヘキシル基、1, 3-ジブチルシクロヘキシル基、ノルボルニル基、ビスクロ[2, 2, 2]オクチル基、アダマンチル基、1-シクロブテニル基、1-シクロペンテニル基、3-シクロペンテニル基、1-シクロヘキセニル基、3-シクロヘキセニル基、3-シクロヘプテニル基、4-シクロオクテニル基、2-メチル-3-シクロヘキセニル基、3, 4-ジメチル-3-シクロヘキセニル基等の脂環式炭化

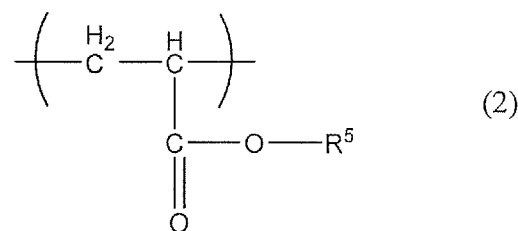
水素基が挙げられる。中でも、本発明の効果が得られ易いことから、飽和脂肪族炭化水素基及び不飽和脂肪族炭化水素基が好ましく、飽和脂肪族炭化水素基がより好ましい。また、本発明の効果が得られ易く、且つ製造が容易であることから、炭素数 3 ～ 15 の飽和脂肪族炭化水素基が更により好ましく、炭素数 8 ～ 13 の飽和脂肪族炭化水素基が最も好ましい。尚、一般式 (1) の $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ同一であっても、異なってもよいが、共重合体 (B) との相乗効果により本発明の効果が得られやすいことから、2 種以上の基から構成されている方が好ましい。

[0026] 一般式 (1) において、 $X^1 \sim X^4$ は、それぞれ独立して硫黄原子又は酸素原子を表す。中でも、本発明の効果が得られ易いことから、 X^1 及び X^2 が硫黄原子であることが好ましく、 X^1 及び X^2 が硫黄原子であり X^3 及び X^4 が酸素原子であることがより好ましい。

[0027] また、本発明で使用する一般式 (1) で表されるモリブデンジチオカルバメート (A) の製造方法は、公知の製造方法であれば特に問題はなく、例えば、日本国の特許公開公報である、特開昭 62-81396 号公報、特開平 7-53983 号公報、特開平 8-217782 号公報、特開平 10-17586 号公報等に記載の製造方法が挙げられる。これらの技術内容は、適宜取り込まれ本明細書の一部とする。

[0028] 本発明に使用する共重合体 (B) は、下記の一般式 (2) で表されるユニット (a) 及び下記の一般式 (3) で表されるユニット (b) を必須の構成ユニットとした共重合体である。

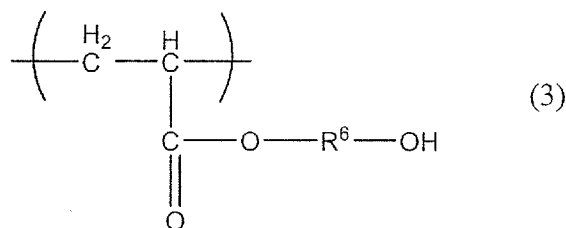
[0029] [化 8]



[0030] (式中、 R^5 は炭素数 4 ～ 18 のアルキル基を表す。)

[0031]

[化9]



(式中、 R^6 は炭素数2～4のアルキレン基を表す。)

[0032] 一般式(2)の R^5 は、炭素数4～18のアルキル基を表し、例えば、 n －ブチル基、 n －ペンチル基、 n －ヘキシル基、 n －ヘプチル基、 n －オクチル基、 n －ノニル基、 n －デシル基、 n －ウンデシル基、 n －ドデシル基、 n －トリデシル基、 n －テトラデシル基、 n －ペンタデシル基、 n －ヘキサデシル基、 n －ヘプタデシル基、 n －オクタデシル基等の直鎖の第1級アルキル基；イソブチル基、分岐鎖の第1級ペンチル基、分岐鎖の第1級ヘキシル基、分岐鎖の第1級ヘプチル基、分岐鎖の第1級オクチル基（例えば、2－エチルヘキシル基）、分岐鎖の第1級ノニル基、分岐鎖の第1級デシル基、分岐鎖の第1級ウンデシル基、分岐鎖の第1級ドデシル基、分岐鎖の第1級トリデシル基、分岐鎖の第1級テトラデシル基、分岐鎖の第1級ペンタデシル基、分岐鎖の第1級ヘキサデシル基、分岐鎖の第1級ヘプタデシル基、分岐鎖の第1級オクタデシル基等の分岐鎖の第1級アルキル基； s －ブチル基、第2級ペンチル基、第2級ヘキシル基、第2級ヘプチル基、第2級オクチル基、第2級ノニル基、第2級デシル基、第2級ウンデシル基、第2級ドデシル基、第2級トリデシル基、第2級テトラデシル基、第2級ペンタデシル基、第2級ヘキサデシル基、第2級ヘプタデシル基、第2級オクタデシル基等の第2級アルキル基； t －ブチル基、第3級ペンチル基、第3級ヘキシル基、第3級ヘプチル基、第3級オクチル基、第3級ノニル基、第3級デシル基、第3級ウンデシル基、第3級ドデシル基、第3級トリデシル基、第3級テトラデシル基、第3級ペンタデシル基、第3級ヘキサデシル基、第3級ヘプタデシル基、第3級オクタデシル基等の第3級アルキル基等が挙げられる。これらの中でも、本発明の効果を効果的に発揮する共重合体を得られる

ことから、第1級アルキル基（この場合、直鎖又は分岐鎖であってもよい。）であることが好ましく、本発明の効果を効果的に発揮する共重合体を得られ、更に基油への溶解性が良好である共重合体を得られることから、炭素数10～18の第1級アルキル基（この場合、直鎖又は分岐鎖であってもよい。）であることがより好ましく、炭素数12～18の第1級アルキル基（この場合、直鎖又は分岐鎖であってもよい。）であることが更により好ましく、炭素数12～18の直鎖の第1級アルキル基が最も好ましい。

[0033] 一般式(3)の R^6 は、炭素数2～4のアルキレン基を表し、例えば、エチレン基、プロパン-1, 3-ジイル基、プロパン-1, 2-ジイル基、プロパン-2, 2-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基、ブタン-1, 2-ジイル基、ブタン-1, 3-ジイル基、ブタン-2, 3-ジイル基、ブタン-1, 1-ジイル基、ブタン-2, 2-ジイル基、2-メチルプロパン-1, 3-ジイル基、2-メチルプロパン-1, 2-ジイル基等が挙げられる。これらの中でも、本発明の効果を効果的に発揮する共重合体を得られることから、炭素数2～3のアルキレン基が好ましく、エチレン基がより好ましい。

[0034] 共重合体(B)は、一般式(2)で表されるユニット(a)及び一般式(3)で表されるユニット(b)を必須の構成ユニットとしていれば、一般式(2)の R^5 が異なるユニット(a)を1種又は2種以上含有してもよく、一般式(3)の R^6 が異なるユニット(b)を1種又は2種以上含有してもよい。

[0035] 上記のユニット(a)とユニット(b)を必須の構成ユニットとする共重合体(B)は、本発明の効果が得られやすいことから、ユニット(a)及びユニット(b)を合計で90質量%以上含有する共重合体(B)であることが好ましく、95質量%以上含有する共重合体(B)であることがより好ましい。また、更により好ましくは共重合体(B)がユニット(a)及びユニット(b)から本質的になる。ここで、「本質的になる」とは、共重合体(B)が主にユニット(a)及びユニット(b)を含み、ユニット(a)及びユニット(b)以外のユニットを1質量%以下含むことをいう。最も好まし

くは、共重合体（B）がユニット（a）及びユニット（b）からなる。共重合体（B）の重合形態は特に規定されるものではなく、ユニット（a）を形成する原料モノマーと、ユニット（b）を形成する原料モノマーがブロック共重合であってもよく、ランダム共重合であってもよく、交互共重合或いはグラフト共重合のいずれであってもよい。ユニット（a）とユニット（b）の構成割合は、得られる共重合体（B）の極圧性能及び基油への溶解性に大きく影響するため、ユニット（a）とユニット（b）の構成比がモル比で（a）／（b）＝50／50～90／10であることが必要である。中でも、より良好な極圧性能及び良好な基油への溶解性を示すことから、（a）／（b）＝55／45～85／15であることが好ましく、（a）／（b）＝60／40～80／20であることがより好ましく、（a）／（b）＝60／40～70／30であることが最も好ましい。ユニット（a）の割合が（a）／（b）＝90／10より多くなるとモリブデンジチオカルバメート（A）との併用効果が得られず本発明の効果が得られない場合があり、ユニット（b）の割合が（a）／（b）＝50／50より多くなると基油への溶解性が悪化して沈殿や濁り等の問題が生じる場合がある。

[0036] ユニット（a）とユニット（b）を必須の構成ユニットとする共重合体（B）は、重量平均分子量が5,000～150,000であることが必要である。中でも、より良好な極圧性能及び良好な基油への溶解性を示すことから、また、製造容易性や取扱い性を考慮すると、10,000～130,000であることが好ましく、40,000～130,000がより好ましく、40,000～110,000であることが更により好ましく、50,000～110,000が尚更に好ましく、50,000～75,000が最も好ましい。重量平均分子量が5,000未満になると本発明の効果を発揮しない場合があり、150,000より大きくなると、基油に溶解しない場合がある。なお、重量平均分子量はGPCにより測定し、スチレン換算で求めている。

[0037] 本発明で使用する共重合体（B）の製造方法は特に指定されず、公知の方

法であればいずれの方法で製造してもよいが、ユニット（a）を形成する原料に、炭素数4～18のアルキル基を有するアルキルアクリレートを使用することが好ましく、ユニット（b）を形成する原料に、炭素数2～4のアルキレン基を有するヒドロキシアルキルアクリレートを使用することが好ましい。すなわち、これらを原料に用いた共重合体（B）の製造方法としては、例えば、塊状重合、乳化重合、懸濁重合、溶液重合等が挙げられる。本発明の潤滑剤組成物は鉱物油や合成油等の基油に添加して使用するため、乳化重合や懸濁重合のように水を溶媒として使用する重合方法より、塊状重合や溶液重合が好ましく、反応がスムーズに進行することから溶液重合がより好ましい。

[0038] 上記ユニット（a）を形成する原料として、例えば、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、s-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、n-ペンチルアクリレート、イソペンチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、n-ヘプチルアクリレート、n-オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-ノニルアクリレート、イソノニルアクリレート、n-デシルアクリレート、n-ウンデシルアクリレート、n-ドデシルアクリレート、n-トリデシルアクリレート、n-テトラデシルアクリレート、n-ペンタデシルアクリレート、n-ヘキサデシルアクリレート、n-ヘプタデシルアクリレート、n-オクタデシルアクリレート等が挙げられる。この中でも、本発明の効果を効果的に発揮する共重合体が得られるという理由で、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、n-ペンチルアクリレート、イソペンチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、n-ヘプチルアクリレート、n-オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-ノニルアクリレート、イソノニルアクリレート、n-デシルアクリレート、n-ウンデシルアクリレート、n-ドデシルアクリレート、n-トリデシルアクリレート、n-テトラデシルアクリレート、n-ペンタデシルアクリレート、n-ヘキサデシルアクリレート、n-ヘプタデシルアクリレート、n-オクタデシルアクリレートが好ましく、

n-デシルアクリレート、n-ウンデシルアクリレート、n-ドデシルアクリレート、n-トリデシルアクリレート、n-テトラデシルアクリレート、n-ペンタデシルアクリレート、n-ヘキサデシルアクリレート、n-ヘプタデシルアクリレート、n-オクタデシルアクリレートがより好ましく、n-ドデシルアクリレート、n-トリデシルアクリレート、n-テトラデシルアクリレート、n-ヘキサデシルアクリレート、n-オクタデシルアクリレートが更により好ましい。

[0039] 上記ユニット（b）を形成する原料として、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート等が挙げられる。この中でも、本発明の効果を効果的に発揮する共重合体を得られるという理由で、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレートが好ましく、2-ヒドロキシエチルアクリレートがより好ましい。

[0040] 溶液重合の具体的な方法としては、例えば、溶媒にユニット（a）を形成する原料モノマー及びユニット（b）を形成する原料モノマーを、全体のモノマー分が5～80質量%になるように反応器に仕込んだ後、50～120℃程度に昇温し、モノマー全量に対して0.1～10モル%の量の開始剤を一括或いは分割して添加し、1～20時間ほど攪拌して重量平均分子量が5,000～150,000になるように反応させればよい。また、モノマーと触媒を一括して仕込んでから50～120℃に昇温し、1～20時間ほど攪拌して重量平均分子量が5,000～150,000になるように反応させてもよい。

[0041] 使用できる溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類；ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン等の炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；メトキシブタノール、エトキシブタノール、エチレングリコールモノメチ

ルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類；パラフィン系鉱油、ナフテン系鉱油或いはこれらを水素化精製、溶剤脱れき、溶剤抽出、溶剤脱ろう、水添脱ろう、接触脱ろう、水素化分解、アルカリ蒸留、硫酸洗浄、白土処理等の精製した精製鉱油等の鉱物油；ポリ- α -オレフィン、エチレン- α -オレフィン共重合体、ポリブテン、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、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、ヒンダードエステル、モノエステル、GTL (Gas to Liquids) 等の合成油及びこれらの混合物等が挙げられる。

[0042] 使用できる開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス-(N, N-ジメチレンイソブチルアミジン)二塩酸塩、1, 1'-アゾビス(シクロヘキシル-1-カルボニトリル)等のアゾ系開始剤、過酸化水素及び過酸化ベンゾイル、t-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、過安息香酸等の有機過酸化物、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、過酸化水素-Fe³⁺等のレドックス開始剤、その他既存のラジカル開始剤等が挙げられる。

[0043] 本発明の潤滑剤組成物に使用する共重合体(B)は、重量平均分子量が5,000~150,000であれば本発明の効果を発揮するが、反応温度や重合時間、開始剤量等を制御することで、重合体の分子量を調整し、目的の分子量の重合体を製造することが可能である。分子量の大きい重合体に関しては、反応温度や重合時間、開始剤量等を調整することで比較的安易に製造できるが、分子量が小さい重合体に関しては、連鎖移動定数の高い溶媒を使用して重合する方法や連鎖移動剤を添加して重合する方法、或いは連鎖移動定数の高い溶媒と連鎖移動剤を併用する方法等から選択して製造することが

出来る。これらの方法を使い分けることで、分子量の大きい重合体から分子量の小さい重合体までを製造することが可能となる。

[0044] 連鎖移動定数の高い溶媒としては、例えば、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、トルエン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、メチルエチルケトン、クロロホルム、四塩化炭素等が挙げられる。

[0045] 連鎖移動剤としては、例えば、メルカプトエタノール、チオグリセロール、チオグリコール酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオリンゴ酸、2-メルカプトエタンスルホン酸、ブタンチオール、オクタンチオール、デカンチオール、ドデカンチオール、ヘキサデカンチオール、オクタデカンチオール、シクロヘキシルメルカプタン、チオフェノール、チオグリコール酸オクチル、3-メルカプトプロピオン酸オクチル等のチオール系化合物；イソプロピルアルコール等の2級アルコール等が挙げられる。

[0046] より詳細な共重合体（B）の製造方法は、日本国の特許公開公報である第2012-41407号公報及び特開2013-124266号公報に記載してある。これら公開公報に記載の方法で、本発明に使用する共重合体（B）は製造可能である。これらの技術内容は、適宜取り込まれ本明細書の一部とする。

[0047] また、共重合体（B）は、ユニット（a）を形成する原料モノマー及びユニット（b）を形成する原料モノマー以外に、本発明の効果を阻害しない範囲内で更に他のモノマーを共重合させることができる。他のモノマーの重合方法は特に指定されず、ユニット（a）を形成する原料モノマーとユニット（b）を形成する原料モノマーの重合後に他のモノマーを共重合させても、ユニット（a）を形成する原料モノマーとユニット（b）を形成する原料モノマーと共に他のモノマーを共重合させてもよい。当該他のモノマーとしては、二重結合を有するモノマーであればいずれのモノマーでもよく、例えば、スチレン、ビニルトルエン、2,4-ジメチルスチレン、4-エチルスチレン、2-ビニルナフタレン等の芳香族系ビニルモノマー；酢酸ビニル、プ

ロイオン酸ビニル、オクタン酸ビニル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル等の脂肪族系ビニルモノマー；塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、ジクロロスチレン等のハロゲン系ビニルモノマー；メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート等のユニット（a）を形成する原料以外のアルキルアクリレート；アリルアミン、アミノエチルアクリレート、アミノプロピルアクリレート、アミノブチルアクリレート、メチルアミノエチルアクリレート、2-ジフェニルアミンアクリルアミド、ジメチルアミノメチルアクリレート、ジメチルアミノメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノスチレン、4-ビニルスチレン、N-ビニルピロリドン等のアミノ基含有モノマー等が挙げられる。尚、得られる共重合体中のこれら他のモノマーの含有量は10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、1質量%以下が更により好ましい。共重合体（B）中のこれら他のモノマーの含有量が10質量%を超えると、本発明の効果を阻害する場合がある。

[0048] アクリル基に近似する構造としてメタクリル基があるが、メタクリル基を有するモノマーを使用すると、得られる共重合体において、基油への溶解性が悪化する場合がある。ユニット（a）及びユニット（b）中にはアクリル基を有するが、この基がメタクリル基であると本発明の効果は得られず、例えば、アルキルメタクリレートやヒドロキシアルキレンメタクリレートを使用して製造した共重合体は、モリブデンジチオカルバメート（A）と併用しても摩擦を低減させる効果は得られない。

[0049] これまで、本発明に使用するモリブデンジチオカルバメート（A）と共重合体（B）についてそれぞれ詳細に述べてきた。本発明の潤滑剤組成物はこれらを含む潤滑剤組成物であり、両者を併用することで初めて本発明の効果を発揮する。モリブデンジチオカルバメート（A）と共重合体（B）の使用割合は、共重合体（B）1質量部に対して、モリブデンジチオカルバメート（A）のモリブデン含量が0.005～0.5質量部であることが好ましい。中でも、モリブデンジチオカルバメート（A）と共重合体（B）の併

用効果がより顕著に得られることから、共重合体（B）1質量部に対して、モリブデンジチオカルバメート（A）のモリブデン含量が0.008～0.3質量部であることがより好ましく、0.01～0.2質量部であることが更により好ましく、0.03～0.15質量部であることが最も好ましい。モリブデンジチオカルバメート（A）のモリブデン含量が0.005質量部未満であると、摩擦低減効果が得られない場合があり、0.5質量部より多いと、添加量に見合った摩擦低減効果が見られない場合がある。

[0050] また、本発明の潤滑剤組成物は、モリブデンジチオカルバメート（A）と共重合体（B）以外に希釈油を添加し、有効成分を希釈してもよい。希釈率は、特に制限はなく、使用目的や使用条件によって適宜決めればよい。中でも、取り扱いが容易であることから、モリブデンジチオカルバメート（A）と共重合体（B）と希釈油の合計量に対して、希釈油が10～90質量%であることが好ましい。希釈油が10質量%未満であると、潤滑剤組成物の粘度が高くなり取り扱いが困難になる場合があり、90質量%より多いと、潤滑剤組成物を添加剤として使用する際、有効成分が少ないことから添加剤の使用量が増える場合がある。

[0051] ここで、使用可能な希釈油としては特に制限はなく、使用目的や条件に応じて適宜、鉱物基油、化学合成基油、動植物基油及びこれらの混合基油等から選ばれる。ここで、鉱物基油としては、例えば、パラフィン基系原油、ナフテン基系原油又は中間基系原油を常圧蒸留するか、或いは常圧蒸留の残渣油を減圧蒸留して得られる留出油又はこれらを常法に従って精製することによって得られる精製油、具体的には溶剤精製油、水添精製油、脱ロウ処理油及び白土処理油等が挙げられる。化学合成基油としては、例えば、ポリ- α -オレフィン、ポリイソブチレン（ポリブテン）、モノエステル、ジエステル、ポリオールエステル、ケイ酸エステル、ポリアルキレングリコール、ポリフェニルエーテル、シリコン、フッ素化合物、アルキルベンゼン及びGTL基油等が挙げられ、これらの中でも、ポリ- α -オレフィン、ポリイソブチレン（ポリブテン）、ジエステル及びポリオールエステル等は汎用的

に使用することができ、ポリ- α -オレフィンとしては例えば、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ドデセン及び1-テトラデセン等をポリマー化又はオリゴマー化したもの、或いはこれらを水素化したもの等が挙げられ、ジエステルとしては例えば、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸及びドデカン二酸等の2塩基酸と、2-エチルヘキサノール、オクタノール、デカノール、ドデカノール及びトリデカノール等のアルコールのジエステル等が挙げられ、ポリオールエステルとしては例えば、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、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール及びトリペンタエリスリトール等のポリオールと、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、カプリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸及びオレイン酸等の脂肪酸とのエステル等が挙げられる。動植物基油としては、例えば、ヒマシ油、オリーブ油、カカオ脂、ゴマ油、コメヌカ油、サフラワー油、大豆油、ツバキ油、コーン油、ナタネ油、パーム油、パーム核油、ひまわり油、綿実油及びヤシ油等の植物性油脂、牛脂、豚脂、乳脂、魚油及び鯨油等の動物性油脂が挙げられる。中でも、本発明の効果を阻害しにくいことから、鉱物基油、化学合成基油であることが好ましく、鉱物基油であることがより好ましい。上記に挙げたこれらの各種希釈油は、一種を用いてもよく、二種以上を適宜組み合わせて用いてもよい。

[0052] 本発明の潤滑油組成物とは、基油に本発明の潤滑剤組成物を添加したものである。本発明の潤滑剤組成物の基油への添加量は特に制限されないが、より良好な摩擦低減効果を発揮するためには、モリブデンジチオカルバメート(A)の含有量は、基油と添加剤を含めた潤滑油組成物に対してモリブデン含量で50～5,000質量ppmであることが好ましく、80～3,000質量ppmであることがより好ましく、100～2,000質量ppmであることが更により好ましく、300～1,500質量ppmであることが最も好ましい。50質量ppm未満であると摩擦低減効果が見られない場合があり、5,000質量ppmより多いと添加量に見合った摩擦低減効果が

得られない場合がある。潤滑油組成物中の共重合体（B）の含有量は、前述した本発明の潤滑剤組成物におけるモリブデンジチオカルバメート（A）と共重合体（B）の使用割合及び上記の潤滑油組成物での好ましい有機モリブデン化合物の含有量から算出し、これに応じた量を添加することが好ましい。共重合体（B）の含有量が少なすぎるとモリブデンジチオカルバメート（A）との併用効果が得られない場合があり、多すぎると添加量に見合った効果が得られない場合がある。

[0053] また、使用可能な潤滑油組成物の基油は、特に制限はなく、使用目的や条件に応じて適宜、鉱物基油、化学合成基油、動植物基油及びこれらの混合基油等から選ばれる。ここで、鉱物基油としては、例えば、パラフィン系原油、ナフテン系原油又は中間系原油を常圧蒸留するか、或いは常圧蒸留の残渣油を減圧蒸留して得られる留出油又はこれらを常法に従って精製することによって得られる精製油、具体的には溶剤精製油、水添精製油、脱ロウ処理油及び白土処理油等が挙げられる。化学合成基油としては、例えば、ポリ- α -オレフィン、ポリイソブチレン（ポリブテン）、モノエステル、ジエステル、ポリオールエステル、ケイ酸エステル、ポリアルキレングリコール、ポリフェニルエーテル、シリコン、フッ素化合物、アルキルベンゼン及びGTL基油等が挙げられ、これらの中でも、ポリ- α -オレフィン、ポリイソブチレン（ポリブテン）、ジエステル及びポリオールエステル等は汎用的に使用することができ、ポリ- α -オレフィンとしては例えば、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ドデセン及び1-テトラデセン等をポリマー化又はオリゴマー化したもの、或いはこれらを水素化したもの等が挙げられ、ジエステルとしては例えば、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸及びドデカン二酸等の2塩基酸と、2-エチルヘキサノール、オクタノール、デカノール、ドデカノール及びトリデカノール等のアルコールのジエステル等が挙げられ、ポリオールエステルとしては例えば、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、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール及びトリ

ペンタエリスリトール等のポリオールと、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、カプリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸及びオレイン酸等の脂肪酸とのエステル等が挙げられる。動植物基油としては、例えば、ヒマシ油、オリーブ油、カカオ脂、ゴマ油、コメヌカ油、サフラワー油、大豆油、ツバキ油、コーン油、ナタネ油、パーム油、パーム核油、ひまわり油、綿実油及びヤシ油等の植物性油脂、牛脂、豚脂、乳脂、魚油及び鯨油等の動物性油脂が挙げられる。中でも、本発明の効果が得られやすいことから、鉱物基油、化学合成基油であることが好ましく、鉱物基油であることがより好ましい。上記に挙げたこれらの各種基油は、一種を用いてもよく、二種以上を適宜組み合わせて用いてもよい。

[0054] 本発明の潤滑油組成物は、基油に本発明の潤滑剤組成物を添加したものであるが、本発明の効果は、モリブデンジチオカルバメート（A）と共重合体（B）を併用することで得られる。ゆえに、基油に、モリブデンジチオカルバメート（A）と共重合体（B）を含有する潤滑剤組成物を同時に添加してもよく、また、基油にモリブデンジチオカルバメート（A）を含む添加剤と共重合体（B）を含む添加剤を別々に添加してもよい。この時、上記に記載した、モリブデンジチオカルバメート（A）と共重合体（B）の使用割合や、基油と添加剤を含めた潤滑油組成物に対するモリブデン含量、基油と添加剤を含めた潤滑油組成物に対する共重合体（B）の含量が好ましい範囲から外れなければ、本発明の効果を効果的に得ることが出来る。

[0055] 本発明の潤滑油組成物は、本発明の効果を損なわない範囲であれば、公知の潤滑油添加剤を使用目的に応じて適宜使用することが可能であり、例えば、金属系清浄剤、無灰分散剤、耐摩耗剤、酸化防止剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、防錆剤、腐食防止剤、金属不活性化剤及び消泡剤等が挙げられる。これら添加剤は、1種又は2種以上の化合物を使用してもよく、使用した添加剤合計で、潤滑油組成物に対し、0.01～40質量%含有することが好ましい。

[0056] 金属系清浄剤としては、例えば、カルシウム、マグネシウム、バリウム等

のスルフォネート、フェネート、サリシレート、フォスフェート及びこれらの過塩基性塩等が挙げられる。これらの中でも過塩基性塩が好ましく、過塩基性塩の中でもTBN（トータルベーシックナンバー）が10～500mg KOH/gのものがより好ましい。これらの金属系清浄剤の好ましい配合量は、基油に対して0.5～10質量%、より好ましくは1～8質量%である。

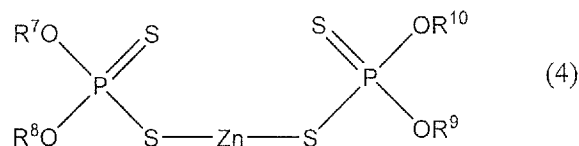
無灰分散剤としては、潤滑油に用いられる任意の無灰分散剤であれば特に制限なく用いることができるが、例えば、炭素数40～400の直鎖、若しくは分枝状のアルキル基、又はアルケニル基を分子中に少なくとも1個有する含窒素化合物、又はその誘導体等が挙げられる。具体的には、コハク酸イミド、コハク酸アミド、コハク酸エステル、コハク酸エステルアミド、ベンジルアミン、ポリアミン、ポリコハク酸イミド及びマンニヒ塩基等が挙げられ、その誘導体としては、これら含窒素化合物にホウ酸、ホウ酸塩等のホウ素化合物、チオリン酸、チオリン酸塩等のリン化合物、有機酸及びヒドロキシポリオキシアルキレンカーボネート等を作用させたもの等が挙げられる。アルキル基又はアルケニル基の炭素数が40未満の場合は化合物の潤滑油基油に対する溶解性が低下する場合があります、一方、アルキル基又はアルケニル基の炭素数が400を超える場合は、潤滑油組成物の低温流動性が悪化する場合がある。これらの無灰分散剤の好ましい配合量は、基油に対して0.5～10質量%、より好ましくは1～8質量%である。

[0057] 耐摩耗剤としては、例えば、硫化油脂、オレフィンポリスルフィド、硫化オレフィン、ジベンジルスルフィド、エチルー3-[[ビス(1-メチルエトキシ)フォスフィノチオイル]チオ]プロピオネート、トリス-[(2、又は4)-イソアルキルフェノール]チオフォスフェート、3-(ジイソブトキシチオホスホリルスルファニル)-2-メチルプロピオン酸、トリフェニルフォスフォロチオネート、 β -ジチオホスホリル化プロピオン酸、メチレンビス(ジブチルジチオカーバメイト)、O,O-ジイソプロピル-ジチオホスホリルエチルプロピオネート、2,5-ビス(n-ノニ

ルジチオ) - 1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス (1, 1, 3, 3-テトラメチルブタンチオ) 1, 3, 4-チアジアゾール、及び2, 5-ビス (1, 1, 3, 3-テトラメチルジチオ) - 1, 3, 4-チアジアゾール等の硫黄系添加剤；モノオクチルフォスフェート、ジオクチルフォスフェート、トリオクチルフォスフェート、モノブチルフォスフェート、ジブチルフォスフェート、トリブチルフォスフェート、モノフェニルフォスフェート、ジフェニルフォスフェート、トリフェニルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート、モノイソプロピルフェニルフォスフェート、ジイソプロピルフェニルフォスフェート、トリイソプロピルフェニルフォスフェート、モノターシャリーブチルフェニルフォスフェート、ジ-*tert*-ブチルフェニルフォスフェート、トリ-*tert*-ブチルフェニルフォスフェート、トリフェニルチオフォスフェート、モノオクチルフォスファイト、ジオクチルフォスファイト、トリオクチルフォスファイト、モノブチルフォスファイト、ジブチルフォスファイト、トリブチルフォスファイト、モノフェニルフォスファイト、ジフェニルフォスファイト、トリフェニルフォスファイト、モノイソプロピルフェニルフォスファイト、ジイソプロピルフェニルフォスファイト、トリイソプロピルフェニルフォスファイト、モノ-*tert*-ブチルフェニルフォスファイト、ジ-*tert*-ブチルフェニルフォスファイト、及びトリ-*tert*-ブチルフェニルフォスファイト等のリン系化合物；一般式 (4) で表されるジチオリン酸亜鉛 (ZnDTP)、ジチオリン酸金属塩 (Sb, Mo等)、ジチオカルバミン酸金属塩 (Zn, Sb等)、ナフテン酸金属塩、脂肪酸金属塩、リン酸金属塩、リン酸エステル金属塩、及び亜リン酸エステル金属塩等の有機金属化合物；その他、ホウ素化合物、モノ及びジヘキシルフォスフェートのアルキルアミン塩、リン酸エステルアミン塩、及びトリフェニルチオリン酸エステルと *tert*-ブチルフェニル誘導体の混合物等が挙げられる。

[0058]

[化10]



[0059] (式中、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^{10}$ は、それぞれ独立して、炭素数1～20の第1級アルキル基、第2級アルキル基、又はアリール基を表す。)

[0060] 一般式(4)において、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^{10}$ は、それぞれ独立して炭素数1～20の炭化水素基を表し、こうした基としては、例えば、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、ヘプチル基、オクチル基、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、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、及びイコシル基等の1級アルキル基；2級プロピル基、2級ブチル基、2級ペンチル基、2級ヘキシル基、2級ヘプチル基、2級オクチル基、2級ノニル基、2級デシル基、2級ウンデシル基、2級ドデシル基、2級トリデシル基、2級テトラデシル基、2級ペンタデシル基、2級ヘキサデシル基、2級ヘプタデシル基、2級オクタデシル基、2級ノナデシル基、及び2級イコシル基等の2級アルキル基；3級ブチル基、3級ペンチル基、3級ヘキシル基、3級ヘプチル基、3級オクチル基、3級ノニル基、3級デシル基、3級ウンデシル基、3級ドデシル基、3級トリデシル基、3級テトラデシル基、3級ペンタデシル基、3級ヘキサデシル基、3級ヘプタデシル基、3級オクタデシル基、3級ノナデシル基、及び3級イコシル基等の3級アルキル基；分岐ブチル基（イソブチル基等）、分岐ペンチル基（イソペンチル基等）、分岐ヘキシル基（イソヘキシル基）、分岐ヘプチル基（イソヘプチル基）、分岐オクチル基（イソオクチル基、2-エチルヘキシル基等）、分岐ノニル基（イソノニル基等）、分岐デシル基（イソデシル基等）、分岐ウンデシル基（イソウンデシル基等）、分岐ドデシル基（イソドデシル基等）、分岐トリデシル基（イソトリデシル基等）、分岐テトラデシル基（イソテトラデシル基）、分岐ペンタデシル基（イソペンタデシル基等）、分

岐ヘキサデシル基（イソヘキサデシル基）、分岐ヘプタデシル基（イソヘプタデシル基等）、分岐オクタデシル基（イソオクタデシル基等）、分岐ノナデシル基（イソノナデシル基等）、及び分岐イコシル基（イソイコシル基等）等の分岐アルキル基；フェニル基、トルイル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ベンジル基、フェネチル基、スチリル基、シンナミル基、ベンズヒドリル基、トリチル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ウンデシルフェニル基、ドデシルフェニル基、スチレン化フェニル基、p-クミルフェニル基、フェニルフェニル基、及びベンジルフェニル基等のアリール基等が挙げられる。これら摩耗防止剤の好ましい配合量は、基油に対して0.01～3質量%、より好ましくは0.05～2質量%である。

[0061] 酸化防止剤としては、例えば、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール（以下、tert-ブチルをt-ブチルと略記する。）、2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-t-ブチル-4-エチルフェノール、2, 4-ジメチル-6-t-ブチルフェノール、4, 4'-メチレンビス（2, 6-ジ-t-ブチルフェノール）、4, 4'-ビス（2, 6-ジ-t-ブチルフェノール）、4, 4'-ビス（2-メチル-6-t-ブチルフェノール）、2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-t-ブチルフェノール）、2, 2'-メチレンビス（4-エチル-6-t-ブチルフェノール）、4, 4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-t-ブチルフェノール）、4, 4'-イソプロピリデンビス（2, 6-ジ-t-ブチルフェノール）、2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール）、2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-ノニルフェノール）、2, 2'-イソブチリデンビス（4, 6-ジメチルフェノール）、2, 6-ビス（2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルベンジル）-4-メチルフェノール、3-t-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、2-t-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、3-（4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-

t-ブチルフェニル) プロピオン酸ステアリル、3-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-t-ブチルフェニル) プロピオン酸オレイル、3-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-t-ブチルフェニル) プロピオン酸ドデシル、3-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-t-ブチルフェニル) プロピオン酸デシル、3-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-t-ブチルフェニル) プロピオン酸オクチル、テトラキス {3-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-t-ブチルフェニル) プロピオニルオキシメチル} メタン、3-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-t-ブチルフェニル) プロピオン酸グリセリンモノエステル、3-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-t-ブチルフェニル) プロピオン酸とグリセリンモノオレイルエーテルとのエステル、3-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-t-ブチルフェニル) プロピオン酸ブチレングリコールジエステル、3-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-t-ブチルフェニル) プロピオン酸チオジグリコールジエステル、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(2-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2, 2'-チオビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4, 6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール、4, 6-ビス(ドデシルチオメチル)-o-クレゾール、2, 6-ジ-t-ブチル-4-(N, N'-ジメチルアミノメチルフェノール)、ビス(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) サルファイド、トリス {(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニル-オキシエチル} イソシアヌレート、トリス(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、ビス {2-メチル-4-(3-n-アルキルチオプロピオニルオキシ)-5-t-ブチルフェニル} サルファイド、1, 3, 5-トリス(4-t-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル) イソシアヌレート、テトラフタロイルージ(2, 6-ジメチル-4-t-ブチル-3-ヒドロキシベンジルサルファイド)、6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-t-ブチルアニリノ)-2, 4-ビス(オクチルチオ

)-1, 3, 5-トリアジン、2, 2'-チオージエチレンビス [3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、トリデシル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、ペンタエリスリチル-テトラキス [3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、オクチル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、ヘプチル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、オクチル-3-(3-メチル-5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、ノニル-3-(3-メチル-5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、ヘキサメチレンビス [3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、[3, 5-ビス (1, 1-ジメチル-エチル) -4-ヒドロキシ] ベンゼンプロピオン酸C7-C9側鎖アルキルエステル、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジル-リン酸ジエステル、ビス (3-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルベンジル) サルファイド、1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル) ブタン、1, 1-ビス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル) ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) メシチレン、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルアルキルエステル及びビス {3, 3'-ビス (4'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチルフェニル) ブチリックアシッド} グリコールエステル等のフェノール系酸化防止剤；1-ナフチルアミン、N-フェニル-1-ナフチルアミン、N-フェニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルナフタレン-1-アミン、N-アルキルフェニル-1-ナフチルアミン、*p*-オクチルフェニル-1-ナフチルアミン、*p*-ノニルフェニル-1-ナフチルアミン、*p*-ドデシルフェニル-1-ナフチルアミン及びフェ

ニル-2-ナフチルアミン等のナフチルアミン系酸化防止剤；N，N'-ジイソプロピル-p-フェニレンジアミン、N，N'-ジイソブチル-p-フェニレンジアミン、N，N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N，N'-ジ-β-ナフチル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、N-シクロヘキシル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-1，3-ジメチルブチル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、ジオクチル-p-フェニレンジアミン、フェニルヘキシル-p-フェニレンジアミン及びフェニルオクチル-p-フェニレンジアミン等のフェニレンジアミン系酸化防止剤；ジピリジルアミン、ジフェニルアミン、ジアルキルフェニルアミン、ビス（4-n-ブチルフェニル）アミン、ビス（4-t-ブチルフェニル）アミン、ビス（4-n-ペンチルフェニル）アミン、ビス（4-t-ペンチルフェニル）アミン、ビス（4-n-オクチルフェニル）アミン、ビス（4-（2-エチルヘキシル）フェニル）アミン、ビス（4-ノニルフェニル）アミン、ビス（4-デシルフェニル）アミン、ビス（4-ドデシルフェニル）アミン、ビス（4-ステリルフェニル）アミン、ビス（4-メトキシフェニル）アミン、4，4'-ビス（α，α-ジメチルベンゾイル）ジフェニルアミン、4-イソプロポキシジフェニルアミン、ジピリジルアミン及びN-フェニルベンゼンアミンと2，2，4-トリメチルペンテンの反応生成物等のジフェニルアミン系酸化防止剤；フェノチアジン、N-メチルフェノチアジン、N-エチルフェノチアジン、3，7-ジオクチルフェノチアジン、フェノチアジンカルボン酸エステル及びフェノセレナジン等のフェノチアジン系酸化防止剤等が挙げられる。これら酸化防止剤の好ましい配合量は、潤滑油組成物全量に対して0.01～5質量%、より好ましくは0.05～4質量%である。

[0062] 粘度指数向上剤としては、例えば、ポリ（C1～18）アルキルメタクリレート、（C1～18）アルキルアクリレート／（C1～18）アルキルメタクリレート共重合体、ジメチルアミノエチルメタクリレート／（C1～18）アルキルメタクリレート共重合体、エチレン／（C1～18）アルキル

メタクリレート共重合体、ポリイソブチレン、ポリアルキルスチレン、エチレン／プロピレン共重合体、スチレン／マレイン酸エステル共重合体、スチレン／イソプレン水素化共重合体、オレフィンコポリマー（ＯＣＰ）及びスターポリマー等が挙げられる。或いは、分散性能を付与した分散型、若しくは多機能型粘度指数向上剤を用いてもよい。重量平均分子量は１０，０００～１，５００，０００、好ましくは２０，０００～５００，０００程度である。これらの粘度指数向上剤の好ましい配合量は、基油に対して０．１～２０質量％、より好ましくは０．３～１５質量％である。

[0063] 流動点降下剤としては、例えば、ポリアルキルメタクリレート、ポリアルキルアクリレート、ポリアルキルスチレン、エチレン－酢酸ビニル共重合体及びポリビニルアセテート等が挙げられ、重量平均分子量は１，０００～１００，０００、好ましくは５，０００～５０，０００程度である。これらの流動点降下剤の好ましい配合量は、基油に対して０．００５～３質量％、より好ましくは０．０１～２質量％である。

[0064] 防錆剤としては、例えば、亜硝酸ナトリウム、酸化パラフィンワックスカルシウム塩、酸化パラフィンワックスマグネシウム塩、牛脂脂肪酸アルカリ金属塩、牛脂脂肪酸アルカリ土類金属塩、アルケニルコハク酸、アルケニルコハク酸ハーフエステル（アルケニル基の分子量は１００～３００程度）、ソルビタンモノエステル、ノニルフェノールエトキシレート及びラノリン脂肪酸カルシウム塩等が挙げられる。これらの防錆剤の好ましい配合量は、基油に対して０．０１～３質量％、より好ましくは０．０２～２質量％である。

[0065] 腐食防止剤、金属不活性化剤としては、例えば、トリアゾール、トリルトリアゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾチアジアゾール又はこれら化合物の誘導体である、２－ヒドロキシ－Ｎ－（１－Ｈ－１，２，４－トリアゾール－３－イル）ベンズアミド、Ｎ，Ｎ－ビス（２－エチルヘキシル）－〔（１，２，４－トリアゾール－１－イル）メチル〕アミン、Ｎ，Ｎ－ビス（２－エチルヘキシル）－〔（１，２，

4-トリアゾール-1-イル)メチル]アミン及び2, 2'-[[(4又は5又は1)-(2-エチルヘキシル)-メチル-1H-ベンゾトリアゾール-1-メチル]イミノ]ビスエタノール等が挙げられ、他にもビス(ポリ-2-カルボキシエチル)ホスフィン酸、ヒドロキシホスホノ酢酸、テトラアルキルチウラムジサルファイド、N', 1, N' 12-ビス(2-ヒドロキシベンゾイル)ドデカンジヒドラジド、3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-ヒドロキシフェニル)-N'- (3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-ヒドロキシフェニル)プロパノイル)プロパンヒドラジド、テトラプロペニルコハク酸と1, 2-プロパンジオールのエステル化物、ジソディウムセバケート、(4-ノニルフェノキシ)酢酸、モノ及びジヘキシルフォスフェートのアルキルアミン塩、トリルトリアゾールのナトリウム塩及び(Z)-N-メチルN-(1-オキソ9-オクタデセニル)グリシン等が挙げられる。これら腐食防止剤の好ましい配合量は、基油に対して0.01~3質量%、より好ましくは0.02~2質量%である。

[0066] 消泡剤としては、例えば、ポリジメチルシリコーン、ジメチルシリコーンオイル、トリフルオロプロピルメチルシリコーン、コロイダルシリカ、ポリアルキルアクリレート、ポリアルキルメタクリレート、アルコールエトキシ/プロポキシレート、脂肪酸エトキシ/プロポキシレート及びソルビタン部分脂肪酸エステル等が挙げられる。これらの消泡剤の好ましい配合量は、基油に対して0.001~0.1質量%、より好ましくは0.001~0.01質量%である。

[0067] 本発明の潤滑油組成物は、車両用潤滑油（例えば、自動車やオートバイ等のガソリンエンジン油、ディーゼルエンジン油等）、工業用潤滑油（例えば、ギヤー油、タービン油、油膜軸受油、冷凍機用潤滑油、真空ポンプ油、圧縮用潤滑油、多目的潤滑油等）等に使用することができる。中でも、本発明の潤滑油組成物は、本発明の効果が得られやすいことから、車両用潤滑油に使用することが好ましい。

実施例

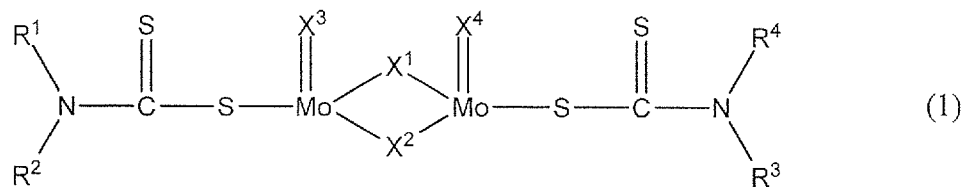
[0068] 以下本発明を実施例により、具体的に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

[0069] < 本実施例及び比較例で使用する有機モリブデン化合物 >

以下の有機モリブデン化合物Ⅰ及びⅡは、前述の特開平10-17586号公報に記載の方法で調製した。

有機モリブデン化合物Ⅰ（モリブデンジチオカルバメート（A）-1）

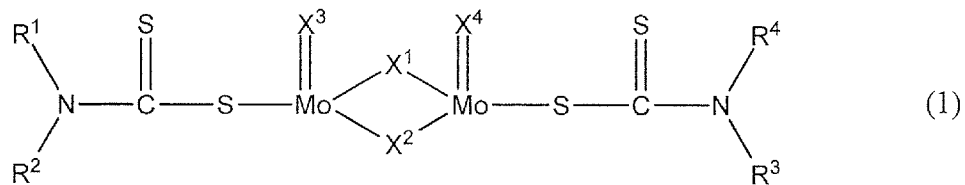
[0070] [化11]



(R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 が C_8H_{17} と $C_{13}H_{27}$ の組み合わせ（ C_8H_{17} ： $C_{13}H_{27}$ =1：1（モル比））、 X^1 及び X^2 =硫黄原子、 X^3 及び X^4 =酸素原子）

[0071] 有機モリブデン化合物Ⅱ（モリブデンジチオカルバメート（A）-2）

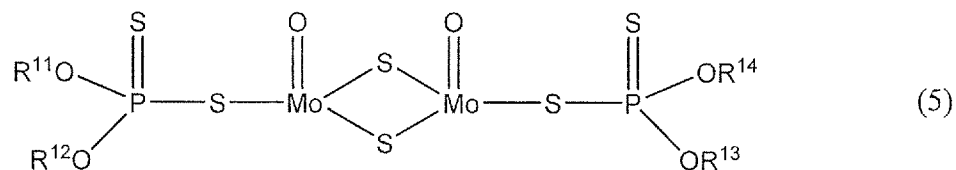
[0072] [化12]



(R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 = C_8H_{17} 、 X^1 及び X^2 =硫黄原子、 X^3 及び X^4 =酸素原子)

[0073] 有機モリブデン化合物Ⅲ（モリブデンジチオホスフェート）

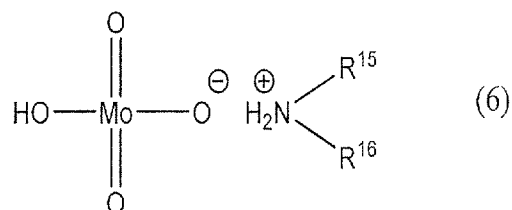
[0074] [化13]



[0075] (R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} = C_8H_{17})

[0076] 有機モリブデン化合物Ⅳ（モリブデンアミン）

[化14]

[0077] (R^{15} 、 $\text{R}^{16} = \text{C}_{13}\text{H}_{27}$)

[0078] < 本実施例及び比較例で使用する共重合体 >

本実施例及び比較例で使用する共重合体を製造する際に使用したモノマー原料は以下の通りである。

ユニット (a) を形成するモノマー原料

(a) - 1 : n - ドデシルアクリレート (一般式 (2) において $\text{R}^5 = \text{n}$ - ドデシル基となる)

(a) - 2 : n - オクタデシルアクリレート (一般式 (2) において $\text{R}^5 = \text{n}$ - オクタデシル基となる)

(a) - 3 : n - ブチルアクリレート (一般式 (2) において $\text{R}^5 = \text{n}$ - ブチル基となる)

(a) - 4 : 2 - エチルヘキシルアクリレート (一般式 (2) において $\text{R}^5 = 2$ - エチルヘキシル基となる)

[0079] ユニット (b) を形成するモノマー原料

(b) - 1 : 2 - ヒドロキシエチルアクリレート (一般式 (3) において $\text{R}^6 = \text{エチレン基}$ となる)

[0080] その他のモノマー原料

(a') - 1 : n - ドデシルメタクリレート

(b') - 1 : 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート

[0081] 上記モノマー原料を用いて製造した本実施例及び比較例で使用する共重合体を以下の表 1 に示す。尚、共重合体 (B) - 1 ~ (b) - 8 は本発明の潤滑剤組成物に使用可能な共重合体 (B) であり、共重合体 (B') - 1 ~ (B') - 4 は比較例で使用する共重合体 (B') である。また、共重合体 (

B) - 1 ~ (B) - 8 及び (B') - 1 ~ (B) - 4' の GPC は以下の条件で測定を行った。

[0082] GPC 装置 : セミクロ HPLC 7400 (GLサイエンス社製)

カラム : GPCKF-401HQ、GPCKF-402.5、GPCLF-404、GPCLF-404 の 4 本のカラムを直列に接続して使用。(いずれも、昭和電工株式会社製)

検出器 : GL-7454 (GLサイエンス社製)

流量 : 0.3 ml / 分

サンプル濃度 : 0.2 質量% (THF 溶液)

サンプル量 : 5 μ l

カラム温度 : 40 °C

標準サンプル : ポリスチレン

[0083]

[表1]

表1.

共重合体	モノマーの種類			共重合体の構成ユニットモル比 (原料モノマーのモル比)	分子量
	ユニット(a)を形成する モノマー原料	ユニット(b)を形成する モノマー原料	その他のモノマー原料		
(B)-1	(a)-1	(b)-1		(a)-1:(b)-1=60:40	61,000
(B)-2	(a)-1	(b)-1		(a)-1:(b)-1=60:40	13,000
(B)-3	(a)-1	(b)-1		(a)-1:(b)-1=60:40	110,000
(B)-4	(a)-1	(b)-1		(a)-1:(b)-1=70:30	50,000
(B)-5	(a)-1	(b)-1		(a)-1:(b)-1=80:20	100,000
(B)-6	(a)-2	(b)-1		(a)-2:(b)-1=70:30	50,000
(B)-7	(a)-2	(b)-1		(a)-2:(a)-3:(b)-1=32:32:36	75,000
(B)-8	(a)-2	(b)-1		(a)-2:(a)-4:(b)-1=35:35:30	50,000
(B')-1	(a)-1	(b)-1		(a)-1:(b)-1=40:60	63,000
(B')-2	(a)-1	(b)-1		(a)-1:(b)-1=95:5	50,000
(B')-3	(a)-1	(b)-1		(a)-1:(b)-1=60:40	230,000
(B')-4			(a')-1 (b')-1	(a')-1:(b')-1=60:40	110,000

[0084] 共重合体 (B) - 1 の製造方法

温度計、窒素導入管及び攪拌機を付した容量1000mlの4つ口フラスコに、ユニット(a)を形成するモノマーとして(a)-1を269g(1.12モル)、ユニット(b)を形成するモノマーとして(b)-1を87g(0.75モル)、及び溶媒としてメタノール178g及びジオキサン178gを仕込んだ。フラスコ内を窒素で置換し、開始剤として2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)を3.3g添加した後、攪拌しながら

ゆっくり昇温し、85～95℃の温度で還流させながら5時間反応させて共重合体(B)－1を得た。共重合体(B)－1の一般式(2)で表されるユニット(a)と一般式(3)で表されるユニット(b)の構成比は60/40(モル比)であり、GPCで分子量を測定した結果、スチレン換算で重量平均分子量は61,000であった。

[0085] 共重合体(B)－2～(B)－8及び(B')－1～(B)－4'の製造方法

前述したモノマー原料を表1に従って使用し、共重合体(B)－1と同様の方法で共重合体(B)－2～(B)－8及び(B')－1～(B)－4'を合成した。尚、各共重合体を製造する際、開始剤の量や溶媒の種類等を適宜調整し、表1に示す組成及び分子量の共重合体を得ている。

[0086] < 潤滑特性評価 >

・評価油の調製

大きな接触面圧がかかる厳しい条件での摩擦特性をみる潤滑特性評価を行うため、有機モリブデン化合物I～IV、共重合体(B)－1～(B)－8、(B')－1～(B)－4'を含有した潤滑剤組成物No. 1～No. 25を調製し、これらを市販のエンジンオイルに添加し潤滑油組成物No. 1～25とした。具体的には、表2及び表3の割合になるよう各潤滑剤組成物No. 1～25を市販のエンジンオイルSN GF-5 5W-30(トヨタ自動車株式会社製)に加熱溶解させ、完全に溶解し室温に戻ったサンプルを潤滑油組成物No. 1～25としている。表2には本発明の潤滑油組成物No. 1～13(実施例1～13)の各成分の配合量を、表3には比較品の潤滑油組成物No. 14～25(比較例1～12)の各成分の配合量を示した。また、比較対象として市販のエンジンオイルであるSN GF-5 5W-30(トヨタ自動車株式会社製)のみの評価も同時に行った(比較例13)。

[0087]

[表2]

表2.													
	実施例1 No. 1	実施例2 No. 2	実施例3 No. 3	実施例4 No. 4	実施例5 No. 5	実施例6 No. 6	実施例7 No. 7	実施例8 No. 8	実施例9 No. 9	実施例10 No. 10	実施例11 No. 11	実施例12 No. 12	実施例13 No. 13
	潤滑油組成物	潤滑油組成物	潤滑油組成物	潤滑油組成物	潤滑油組成物	潤滑油組成物	潤滑油組成物	潤滑油組成物	潤滑油組成物	潤滑油組成物	潤滑油組成物	潤滑油組成物	潤滑油組成物
有機モリブデン化合物	700ppm	700ppm	700ppm	700ppm	700ppm	700ppm	700ppm	700ppm	700ppm	700ppm	350ppm	700ppm	1400ppm
有機モリブデン化合物 I									700ppm				
有機モリブデン化合物 II													
有機モリブデン化合物 III													
有機モリブデン化合物 IV													
共重合体 (B)-1	1質量%								1質量%				
共重合体 (B)-2	1質量%												
共重合体 (B)-3			1質量%										
共重合体 (B)-4				1質量%						0.5質量%	1質量%	2質量%	2質量%
共重合体 (B)-5					1質量%								
共重合体 (B)-6						1質量%							
共重合体 (B)-7							1質量%						
共重合体 (B)-8								1質量%					
エンジンオイル													
SN GF-5 5W-30													

[0088]

[表3]

表3.

比較例1 潤滑油組成物 No. 14	比較例2 潤滑油組成物 No. 15	比較例3 潤滑油組成物 No. 16	比較例4 潤滑油組成物 No. 17	比較例5 潤滑油組成物 No. 18	比較例6 潤滑油組成物 No. 19	比較例7 潤滑油組成物 No. 20	比較例8 潤滑油組成物 No. 21	比較例9 潤滑油組成物 No. 22	比較例10 潤滑油組成物 No. 23	比較例11 潤滑油組成物 No. 24	比較例12 潤滑油組成物 No. 25	比較例13 潤滑油組成物 No. 26
有機モリブデン化合物 I				700ppm				700ppm	700ppm	700ppm	700ppm	
有機モリブデン化合物 II					700ppm							
有機モリブデン化合物 III	700ppm					700ppm						
有機モリブデン化合物 IV		700ppm					700ppm					
共重合体 (B')-1	1質量%	1質量%										
共重合体 (B')-1								1質量%				
共重合体 (B')-2									1質量%			
共重合体 (B')-3										1質量%		
共重合体 (B')-4			1質量%								1質量%	

SN GE-5 5W-30
 エンジンオイル

[0089] ・評価方法

荷重変動型摩擦・摩耗試験機（HEIDON TYPE : HHS2000, 新東科学株式会社製）を用い、表2及び表3の実施例1～13及び比較例1～13についてボールオンプレートの往復摺動での摩擦係数を比較した。試験条件は以下の通りであり、試験終了前の100往復の摩擦係数の平均により摩擦低減効果を比較した。結果は、摩擦係数が小さいほど摩擦低減効果が大きいことを示す。結果を表4及び5に示す。

[0090] 試験条件

荷重 1.96 N

最大接触圧力 0.5 GPa

摺動速度 10 mm/秒

振幅 10 mm

試験距離 600 往復

試験温度 80℃

試験材: ボール ϕ 12.7 mm (1/2 インチ) SUJ2

試験材プレート: SUJ2

[0091]

[表4]

表4.

实施例1 润滑油组合物 No. 1	实施例2 润滑油组合物 No. 2	实施例3 润滑油组合物 No. 3	实施例4 润滑油组合物 No. 4	实施例5 润滑油组合物 No. 5	实施例6 润滑油组合物 No. 6	实施例7 润滑油组合物 No. 7	实施例8 润滑油组合物 No. 8	实施例9 润滑油组合物 No. 9	实施例10 润滑油组合物 No. 10	实施例11 润滑油组合物 No. 11	实施例12 润滑油组合物 No. 12	实施例13 润滑油组合物 No. 13
0.086	0.094	0.066	0.046	0.085	0.064	0.079	0.077	0.091	0.042	0.092	0.043	0.048
值概観												

[0092]

[表5]

表5.

比較例1 潤滑油組成物 No. 14	比較例2 潤滑油組成物 No. 15	比較例3 潤滑油組成物 No. 16	比較例4 潤滑油組成物 No. 17	比較例5 潤滑油組成物 No. 18	比較例6 潤滑油組成物 No. 19	比較例7 潤滑油組成物 No. 20	比較例8 潤滑油組成物 No. 21	比較例9 潤滑油組成物 No. 22	比較例10 潤滑油組成物 No. 23	比較例11 潤滑油組成物 No. 24	比較例12 潤滑油組成物 No. 25	比較例13 エンジンオイル のみ
0.116	0.127	0.140	0.139	0.133	0.131	0.138	0.138	—	0.110	—	0.127	0.136
摩擦係数												

[0093] 結果、一般式（1）で表されるモリブデンジチオカルバメート（A）－1
又は（A）－2と共重合体（B）－1～（B）－8のいずれかを含有する潤
滑油組成物は、大きな接触面圧がかかる厳しい条件において、高い摩擦低減
効果を発揮することがわかった。尚、本検討において、潤滑油組成物No.
22（比較例9）及び潤滑油組成物No. 24（比較例11）は、共重合体

(B') - 1 及び (B') - 3 がエンジンオイルに溶解せず、沈殿物が生じたため評価出来ていない。

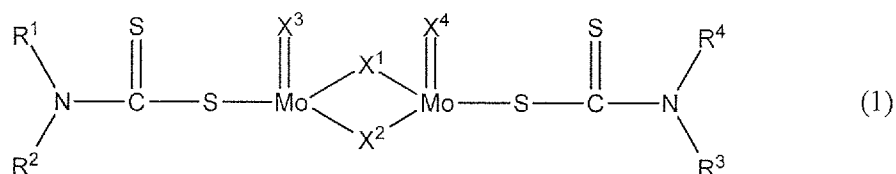
産業上の利用可能性

[0094] 本発明の潤滑剤組成物は、モリブデンジチオカルバメートとアクリル系ポリマーを併用することで、大きな接触面圧がかかる厳しい条件においても、高い摩擦低減効果を示す潤滑油用添加剤である。車両用潤滑油としても、工業用潤滑油としても使用可能であり、今後様々な用途での活躍が期待できるため、本発明の有用性は非常に高い。

請求の範囲

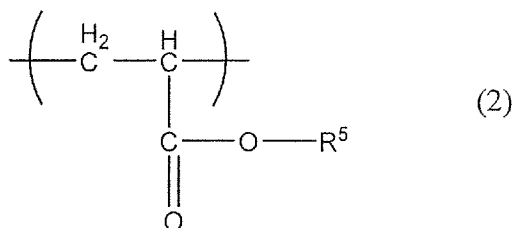
〔請求項1〕 下記的一般式（１）で表されるモリブデンジチオカルバメート（Ａ）と、下記的一般式（２）で表されるユニット（ａ）及び下記的一般式（３）で表されるユニット（ｂ）を必須の構成ユニットとして含み、重量平均分子量が５，０００～１５０，０００であり、該ユニット（ａ）と該ユニット（ｂ）の構成比がモル比で（ａ）／（ｂ）＝５０／５０～９０／１０である共重合体（Ｂ）を含有する潤滑剤組成物。

[化15]



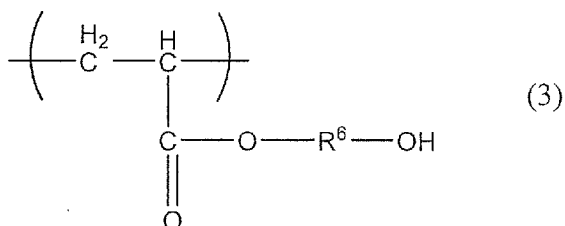
(式中、R¹～R⁴は、それぞれ独立して炭素原子数1～20の炭化水素基を表し、X¹～X⁴は、それぞれ独立して硫黄原子又は酸素原子を表す。)

[化16]



(式中、R⁵は炭素数4～18のアルキル基を表す。)

[化17]



(式中、R⁶は炭素数2～4のアルキレン基を表す。)

【請求項2】 前記共重合体（B）がユニット（a）及びユニット（b）を合計で90質量%以上含有する請求項1に記載の潤滑剤組成物。

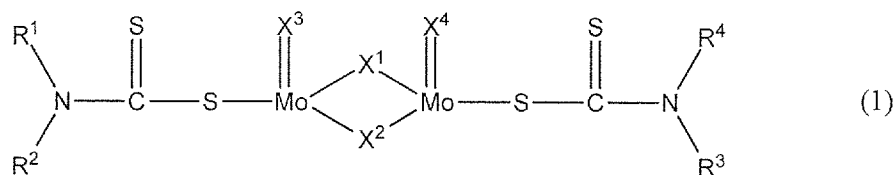
- [請求項3] 前記共重合体（B）がユニット（a）及びユニット（b）から本質的になる、請求項1に記載の潤滑剤組成物。
- [請求項4] 前記共重合体（B）の重量平均分子量が40,000～110,000である、請求項1～3のいずれか一項に記載の潤滑剤組成物。
- [請求項5] 前記共重合体（B）のユニット（a）とユニット（b）の構成比がモル比で（a）／（b）＝60／40～80／20である、請求項1～4のいずれか一項に記載の潤滑剤組成物。
- [請求項6] 前記共重合体（B）のユニット（a）における、一般式（2）のR⁵が、炭素数12～18の第1級アルキル基であり、かつ、ユニット（b）における一般式（3）のR⁶がエチレン基である、請求項1～5のいずれか一項に記載の潤滑剤組成物。
- [請求項7] 前記共重合体（B）1質量部に対して、モリブデンジチオカルバメート（A）のモリブデン含量が0.005～0.5質量部である、請求項1～6のいずれか一項に記載の潤滑剤組成物。
- [請求項8] 前記モリブデンジチオカルバメート（A）が、一般式（1）のR¹～R⁴がC₈H₁₇とC₁₃H₂₇の組み合わせで、C₈H₁₇とC₁₃H₂₇のモル比が1：1であり、X¹及びX²が硫黄原子、X³及びX⁴が酸素原子である化合物、又は、一般式（1）のR¹～R⁴がC₈H₁₇で、X¹及びX²が硫黄原子、X³及びX⁴が酸素原子である化合物である、請求項1～7のいずれか一項に記載の潤滑剤組成物。
- [請求項9] 基油に、請求項1～8のいずれか一項に記載の潤滑剤組成物を添加した潤滑油組成物。
- [請求項10] 潤滑油組成物中のモリブデン含量が50～5,000質量ppmである、請求項9に記載の潤滑油組成物。
- [請求項11] 更に、前記潤滑油組成物に対し、金属系清浄剤、無灰分散剤、耐摩耗剤、酸化防止剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、防錆剤、腐食防止剤、金属不活性化剤及び消泡剤から選択される1種又は2種以上を合計で、0.01～40質量%含有する、請求項9又は10に記載の

潤滑油組成物。

[請求項12]

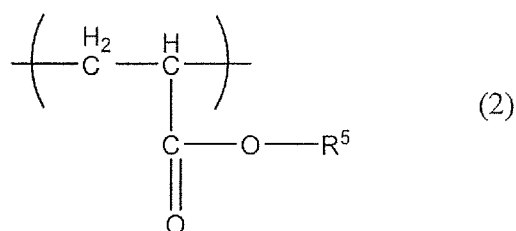
下記の一般式（１）で表されるモリブデンジチオカルバメート（Ａ）と下記の一般式（２）で表されるユニット（ａ）及び下記の一般式（３）で表されるユニット（ｂ）を必須の構成ユニットとして含み、重量平均分子量が５，０００～１５０，０００であり、該ユニット（ａ）と該ユニット（ｂ）の構成比がモル比で（ａ）／（ｂ）＝５０／５０～９０／１０である共重合体（Ｂ）を組み合わせることを含む、該モリブデンジチオカルバメート（Ａ）の潤滑油内での摩擦低減効果を増強する方法。

[化18]



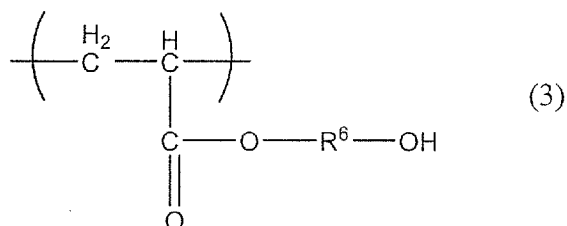
（式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立して炭素原子数１～２０の炭化水素基を表し、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^4$ は、それぞれ独立して硫黄原子又は酸素原子を表す。）

[化19]



（式中、 R^5 は炭素数４～１８のアルキル基を表す。）

[化20]



（式中、 R^6 は炭素数２～４のアルキレン基を表す。）

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/079329

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10M161/00(2006.01)i, C10M135/18(2006.01)n, C10M145/14(2006.01)n,
C10N10/12(2006.01)n, C10N20/04(2006.01)n, C10N30/06(2006.01)n,
C10N40/00(2006.01)n, C10N40/02(2006.01)n, C10N40/04(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)

C10M161/00, C10M135/18, C10M145/14, C10N10/12, C10N20/04, C10N30/06,
C10N40/00, C10N40/02, C10N40/04, C10N40/12, C10N40/25, C10N40/30

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 1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015

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.
A	WO 2013/089143 A1 (ADEKA Corp.), 20 June 2013 (20.06.2013), examples; claims & JP 2013-124266 A & EP 2792733 A1 & CN 104039940 A	1-12
A	WO 2012/023544 A1 (ADEKA Corp.), 23 February 2012 (23.02.2012), examples; claims & JP 2012-41407 A & US 2013/0150274 A1 & EP 2607464 A1 & CN 103068956 A & KR 10-2014-0017478 A	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 January 2015 (09.01.15)

Date of mailing of the international search report
27 January 2015 (27.01.15)

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/JP2014/079329

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Mamoru MORITA et al., "Shear behaviour of functionalized polyalkylacrylate solutions under thin film lubrication", Sekiyu Sekiyu Kagaku Toronkai Koen Yoshi, 25 November 2010 (25.11.2010), 40, page 159	1-12
A	JP 2013-177554 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 09 September 2013 (09.09.2013), claims; examples (Family: none)	1-12
A	JP 2008-133440 A (Showa Shell Sekiyu Kabushiki Kaisha), 12 June 2008 (12.06.2008), claims; examples & US 2010/0093576 A1 & EP 2066773 A1 & WO 2008/053033 A2 & CN 101535455 A	1-12
P,A	WO 2014/017559 A1 (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 30 January 2014 (30.01.2014), examples; claims (Family: none)	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/079329

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

C10N40/12(2006.01)n, *C10N40/25*(2006.01)n, *C10N40/30*(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（I P C））															
Int.Cl. C10M161/00(2006.01)i, C10M135/18(2006.01)n, C10M145/14(2006.01)n, C10N10/12(2006.01)n, C10N20/04(2006.01)n, C10N30/06(2006.01)n, C10N40/00(2006.01)n, C10N40/02(2006.01)n, C10N40/04(2006.01)n, C10N40/12(2006.01)n, C10N40/25(2006.01)n, C10N40/30(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（I P C））															
Int.Cl. C10M161/00, C10M135/18, C10M145/14, C10N10/12, C10N20/04, C10N30/06, C10N40/00, C10N40/02, C10N40/04, C10N40/12, C10N40/25, C10N40/30															
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															
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1 9 2 2 - 1 9 9 6 年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1 9 7 1 - 2 0 1 5 年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1 9 9 6 - 2 0 1 5 年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1 9 9 4 - 2 0 1 5 年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年	日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年	日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年	日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年				
日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年														
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年														
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年														
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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													
A	WO 2013/089143 A1 (株式会社A D E K A) 2013.06.20, 実施例、請求の範囲 & JP 2013-124266 A & EP 2792733 A1 & CN 104039940 A	1-12													
A	WO 2012/023544 A1 (株式会社A D E K A) 2012.02.23, 実施例、請求の範囲 & JP 2012-41407 A & US 2013/0150274 A1 & EP 2607464 A1 & CN 103068956 A & KR 10-2014-0017478 A	1-12													
☒ 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。															
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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）</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>				* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献	「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	「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	「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	「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	「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）	「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	「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献	「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献														
「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	「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														
「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	「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														
「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）	「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														
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献														
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願															
国際調査を完了した日 0 9 . 0 1 . 2 0 1 5		国際調査報告の発送日 2 7 . 0 1 . 2 0 1 5													
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号1 0 0 - 8 9 1 5 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） 内藤 康彰 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3	4 V 5 3 7 6												

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
A	森田 守 et al., 薄膜潤滑下における官能基導入型ポリアルキルアクリレート添加油のせん断挙動, 石油・石油化学討論会講演要旨, 2010. 11. 25, 40, p. 159	1-12
A	JP 2013-177554 A (三洋化成工業株式会社) 2013. 09. 09, [特許請求の範囲], [実施例] (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2008-133440 A (昭和シェル石油株式会社) 2008. 06. 12, [特許請求の範囲], [実施例] & US 2010/0093576 A1 & EP 2066773 A1 & WO 2008/053033 A2 & CN 101535455 A	1-12
P, A	WO 2014/017559 A1 (J X 日鉱日石エネルギー株式会社) 2014. 01. 30, 実施例、請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12