

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-180249

(P2020-180249A)

(43) 公開日 令和2年11月5日(2020.11.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 1 O M 169/04 (2006.01)	C 1 O M 169/04	4 H 1 0 4
C 1 O M 125/02 (2006.01)	C 1 O M 125/02	
C 1 O M 101/02 (2006.01)	C 1 O M 101/02	
C 1 O M 107/02 (2006.01)	C 1 O M 107/02	
C 1 O M 105/06 (2006.01)	C 1 O M 105/06	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2019-85425 (P2019-85425)	(71) 出願人	000004444 E N E O S 株式会社 東京都千代田区大手町一丁目1番2号
(22) 出願日	平成31年4月26日 (2019. 4. 26)	(71) 出願人	504190548 国立大学法人埼玉大学 埼玉県さいたま市桜区下大久保255
		(74) 代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹
		(74) 代理人	100113435 弁理士 黒木 義樹
		(74) 代理人	100128381 弁理士 清水 義憲
		(74) 代理人	100169454 弁理士 平野 裕之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 潤滑油組成物

(57) 【要約】

【課題】 摩擦特性に優れる潤滑油組成物を提供すること

【解決手段】 本発明の一側面は、基油と、ナノダイヤモンドと、を含有し、基油は、炭化水素油からなる群より選ばれる少なくとも一種であり、ナノダイヤモンドは、炭素、水素及び酸素を構成元素として含む化合物で表面修飾されている、潤滑油組成物である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基油と、ナノダイヤモンドと、を含有し、
前記基油は、炭化水素油からなる群より選ばれる少なくとも一種であり、
前記ナノダイヤモンドは、炭素、水素及び酸素を構成元素として含む化合物で表面修飾されている、潤滑油組成物。

【請求項 2】

前記基油が、鉱油、ポリ - オレフィン及びアルキルベンゼンからなる群より選ばれる少なくとも一種である、請求項 1 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 3】

前記化合物がカルボキシル基を含む、請求項 1 又は 2 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 4】

前記化合物が、構成元素としてリンを更に含む、請求項 1 又は 2 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 5】

前記化合物がホスホン酸基を含む、請求項 4 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 6】

前記化合物が、構成元素として窒素を更に含む、請求項 1 又は 2 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 7】

前記化合物がアミド基を含む、請求項 6 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 8】

前記化合物が、構成元素としてハロゲンを更に含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項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、潤滑油組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、産業機械といった機械装置には、部材間の潤滑性を向上させるために潤滑油組成物が用いられている。潤滑油組成物は、被潤滑部に適用され、被潤滑部の表面に潤滑膜を形成することにより、被潤滑部の潤滑性を確保している。潤滑性は、耐摩耗特性、摩擦特性等の種々の特性によって決まり、潤滑性を向上させるために、潤滑油組成物には、基油に加えて、耐摩耗特性を向上させるための摩耗防止剤、摩擦特性を向上させるための摩擦調整剤等の種々の添加剤が添加される（例えば特許文献 1）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2014 - 080630 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、摩擦特性に優れた潤滑油組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らの検討によれば、特定の基油と、特定の化合物で表面修飾されたナノダイヤモンドとを含有する潤滑油組成物が摩擦特性に優れ、その結果、優れた潤滑性能を発揮することを見出した。すなわち、本発明の一側面は、基油と、ナノダイヤモンドと、を含有し、基油は、炭化水素油からなる群より選ばれる少なくとも一種であり、ナノダイヤモンド

10

20

30

40

50

ドは、炭素、水素及び酸素を構成元素として含む化合物で表面修飾されている、潤滑油組成物である。

【0006】

基油は、鉱油、ポリ - オレフィン及びアルキルベンゼンからなる群より選ばれる少なくとも一種であってよい。ナノダイヤモンドを表面修飾する化合物は、カルボキシル基を含んでよく、構成元素としてリンを更に含んでよく、ホスホン酸基を含んでよく、構成元素として窒素を更に含んでよく、アミド基を含んでよく、構成元素としてハロゲンを更に含んでよい。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、摩擦特性に優れた潤滑油組成物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】摩擦特性の評価結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明の一実施形態は、基油と、ナノダイヤモンドと、を含有する潤滑油組成物である。

【0010】

基油は、炭化水素油からなる群より選ばれる少なくとも一種である。炭化水素油は、構成元素として炭素及び水素のみを含む油である。炭化水素油は、例えば、鉱油、ポリ - オレフィン (PAO)、エチレン - オレフィン共重合体、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン等であってよい。

【0011】

鉱油は、パラフィン系、ナフテン系等の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、溶剤精製、水素化精製、水素化分解、溶剤脱ろう、水素化脱ろう、白土処理、硫酸洗浄などの方法で精製することによって得ることができる、パラフィン系鉱油、ナフテン系鉱油等であってよい。これらの精製方法は、1種単独で用いられてもよく、2種以上を組み合わせて用いられてもよい。

【0012】

ポリ - オレフィン (PAO) は、例えば末端の一方にのみ二重結合を有する炭素数6~18の直鎖オレフィンの数分子を重合させ、次に水素添加して得られる化合物である。ポリ - オレフィンは、例えば炭素数10の - デセン又は炭素数12の - ドデセンの3量体あるいは4量体を中心とする分子量分布を有するイソパラフィンであってよい。

【0013】

アルキルベンゼンは、下記アルキルベンゼン (X) 及びアルキルベンゼン (Y) からなる群より選ばれる少なくとも1種であってよい。

アルキルベンゼン (X) : 炭素数1~19のアルキル基を1~4個有し、かつそのアルキル基の合計炭素数が9~19であるアルキルベンゼン (好ましくは、炭素数1~15のアルキル基を1~4個有し、かつアルキル基の合計炭素数が9~15であるアルキルベンゼン)

アルキルベンゼン (Y) : 炭素数1~40のアルキル基を1~4個有し、かつそのアルキル基の合計炭素数が20~40であるアルキルベンゼン (好ましくは、炭素数1~30のアルキル基を1~4個有し、かつアルキル基の合計炭素数が20~30であるアルキルベンゼン)

【0014】

アルキルベンゼン (X) が有する炭素数1~19のアルキル基としては、具体的には例えば、メチル基、エチル基、プロピル基 (すべての異性体を含む、以下同様)、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

10

20

30

40

50

ブタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基及びエイコシル基が挙げられる。これらのアルキル基は、直鎖状であっても、分枝状であってもよく、安定性、粘度特性等の点から、好ましくは分枝状である。アルキル基は、特に入手可能性の点から、より好ましくは、プロピレン、ブテン、イソブチレン等のオレフィンのオリゴマーから誘導される分枝状アルキル基である。

【0015】

アルキルベンゼン(X)中のアルキル基の個数は、1~4個であり、安定性、入手可能性の点から、好ましくは1個又は2個(すなわちモノアルキルベンゼン、ジアルキルベンゼン、又はこれらの混合物)である。

【0016】

アルキルベンゼン(X)は、単一構造のアルキルベンゼンであってもよく、炭素数1~19のアルキル基を1~4個有し、かつアルキル基の合計炭素数が9~19であるという条件を満たすアルキルベンゼンであれば、異なる構造を有するアルキルベンゼンの混合物であってもよい。

【0017】

アルキルベンゼン(Y)が有する炭素数1~40のアルキル基としては、具体的には例えば、メチル基、エチル基、プロピル基(すべての異性体を含む、以下同様)、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、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基、ペンタコシル基、ヘキサコシル基、ヘプタコシル基、オクタコシル基、ノナコシル基、トリアコンチル基、ヘントリアコンチル基、ドトリアコンチル基、トリトリアコンチル基、テトラトリアコンチル基、ペンタトリアコンチル基、ヘキサトリアコンチル基、ヘプタトリアコンチル基、オクタトリアコンチル基、ノナトリアコンチル基及びテトラコシル基が挙げられる。これらのアルキル基は、直鎖状であっても、分枝状であってもよく、安定性、粘度特性等の点から、好ましくは分枝状である。アルキル基は、特に入手可能性の点から、より好ましくは、プロピレン、ブテン、イソブチレン等のオレフィンのオリゴマーから誘導される分枝状アルキル基である。アルキル基は、引火点がより高い点からは、より好ましくは、直鎖パラフィン、直鎖-オレフィン又はこれらのハロゲン化物などの直鎖状アルキル化剤から誘導される直鎖状または分枝状アルキル基であり、更に好ましくは分枝状アルキル基である。

【0018】

アルキルベンゼン(Y)中のアルキル基の個数は、1~4個であり、安定性、入手可能性の点から、好ましくは1個又は2個(すなわちモノアルキルベンゼン、ジアルキルベンゼン、又はこれらの混合物)である。

【0019】

アルキルベンゼン(Y)は、単一構造のアルキルベンゼンであってもよく、炭素数1~40のアルキル基を1~4個有し、かつアルキル基の合計炭素数が20~40であるという条件を満たすアルキルベンゼンであれば、異なる構造を有するアルキルベンゼンの混合物であってもよい。

【0020】

基油(炭化水素油)の40における動粘度は、 $2\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、 $3\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、 $4\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、又は $5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であってよく、 $1000\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、 $500\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、 $200\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、又は $100\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であってよい。基油(炭化水素油)の100における動粘度は、 $0.5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、 $1\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、又は $2\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であってよく、 $100\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、 $50\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、又は $20\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であってよい。本明細書における動粘度は、JIS K 2283:2000に準拠して測定された動粘度を意味する。

【0021】

基油(炭化水素油)の含有量は、潤滑油組成物全量基準で、50質量%以上、60質量

10

20

30

40

50

%以上、70質量%以上、80質量%以上、90質量%以上、又は95質量%以上であってよく、99.5質量%以下、99質量%以下、又は98.5質量%以下であってよい。

【0022】

ナノダイヤモンドは、炭素、水素及び酸素を構成元素として含む化合物（以下「修飾化合物」ともいう）で表面修飾されている。

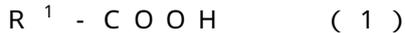
【0023】

修飾化合物は、構成元素として、リンを更に含んでよく、窒素を更に含んでよく、ハロゲンを更に含んでよい。ハロゲンは、フッ素、塩素及び臭素からなる群より選ばれる少なくとも一種であってよく、フッ素であってよい。修飾化合物は、構成元素として、リン及びハロゲンを更に含んでもよく、窒素及びハロゲンを更に含んでもよい。

10

【0024】

修飾化合物は、一実施形態において、カルボキシル基を含んでいる。カルボキシル基を含む修飾化合物は、例えば下記式(1)で表される化合物であってよい。



式中、 R^1 はアルキル基又はアルケニル基を表し、当該アルキル基及びアルケニル基における水素原子の一つ又は二つ以上はハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子は、例えばフッ素原子であってよい。

【0025】

R^1 で表されるアルキル基又はアルケニル基の炭素数は、例えば、7以上、9以上、又は11以上であってよく、21以下、19以下、又は17以下であってよい。

20

【0026】

式(1)で表される化合物は、例えば、ラウリン酸、オレイン酸、ステアリン酸等であってよい。

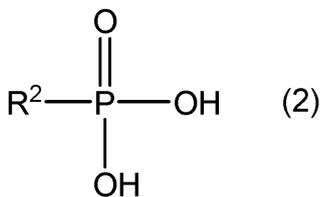
【0027】

修飾化合物は、他の一実施形態において、炭素、水素、酸素及びリンを構成元素として含む化合物である。この場合、修飾化合物は、例えば、ホスホン酸基を含んでいる。

【0028】

ホスホン酸基を有する修飾化合物は、例えば下記式(2)で表される化合物であってよい。

【化1】



30

式中、 R^2 はアルキル基又はアルケニル基を表し、当該アルキル基及びアルケニル基における水素原子の一つ又は二つ以上はハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子は、例えばフッ素原子であってよい。

40

【0029】

R^2 で表されるアルキル基又はアルケニル基の炭素数は、例えば、8以上、10以上、又は12以上であってよく、22以下、20以下、又は18以下であってよい。

【0030】

式(2)で表される化合物は、例えば、オクタデシルホスホン酸、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルホスホン酸等であってよい。

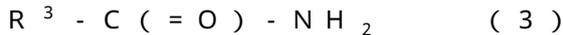
【0031】

修飾化合物は、他の一実施形態において、炭素、水素、酸素及び窒素を構成元素として含む化合物である。この場合、修飾化合物は、例えば、アミド基を含んでいる。

【0032】

50

アミド基を有する修飾化合物は、例えば下記式(3)で表される化合物であってよい。



式中、 R^3 はアルキル基又はアルケニル基を表し、当該アルキル基及びアルケニル基における水素原子の一つ又は二つ以上はハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子は、例えばフッ素原子であってよい。

【0033】

R^3 で表されるアルキル基又はアルケニル基の炭素数は、例えば、7以上、9以上、又は11以上であってよく、21以下、19以下、又は17以下であってよい。

【0034】

式(3)で表される化合物は、例えば、ラウリン酸アミド、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド等であってよい。

10

【0035】

ナノダイヤモンドの一次粒子径は、例えば、0.5nm以上、1nm以上、又は2nm以上であってよく、100nm以下、80nm以下、又は50nm以下であってよい。潤滑油組成物中のナノダイヤモンドの平均粒径は、例えば、50nm以上、100nm以上、又は200nm以上であってよく、600nm以下、500nm以下、又は400nm以下であってよい。潤滑油組成物中のナノダイヤモンドの平均粒径は、動的光散乱法により潤滑油組成物中のナノダイヤモンドの粒度分布を測定した後、当該粒度分布から累積頻度が50%となる粒径(D_{50})として算出される。

【0036】

ナノダイヤモンドの含有量(ナノダイヤモンド自体と表面修飾する化合物との合計の含有量)は、潤滑油組成物全量基準で、0.00005質量%以上、0.0001質量%以上、又は0.0005質量%以上であってよく、1質量%以下、0.5質量%以下、又は0.1質量%以下であってよい。

20

【0037】

潤滑油組成物は、基油及びナノダイヤモンドに加えて、添加剤を更に含有してもよい。添加剤は、潤滑油組成物に用いられる公知の添加剤であってよく、例えば、摩擦調整剤、摩擦防止剤、酸捕捉剤、酸化防止剤、極圧剤、油性剤、消泡剤、金属不活性化剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤などであってよい。これらの添加剤の合計含有量は、潤滑油組成物全量基準で、15質量%以下又は10質量%以下であってよい。

30

【0038】

潤滑油組成物は、例えば、基油、ナノダイヤモンド(表面修飾されていないナノダイヤモンド)及び修飾化合物(更に必要に応じて用いられる上記添加剤)を攪拌して混合することにより得られる。また、これにより、ナノダイヤモンドの表面は、修飾化合物によって修飾される。

【0039】

潤滑油組成物は、種々の用途に適用可能である。潤滑油組成物は、例えば、ガソリンエンジン油やディーゼルエンジン油などのエンジン油；自動車用ギヤ油(自動変速機油、手動変速機油、デファレンシャル油)や工業用ギヤ油などのギヤ油；冷凍機油；タービン油；油圧作動油；空気圧縮機油；切削油、研削油、塑性加工油(圧延油、プレス油、鍛造油、絞り加工油、引き抜き油、打ち抜き油など)、熱処理油、放電加工油などの金属加工油；工作機械油；滑り案内面油；軸受油；錆止め油；熱媒体油；電気絶縁油；グリース基油などとして用いられる。

40

【0040】

以上説明した潤滑油組成物は、機械装置の被潤滑部(潤滑する対象となる部分)に用いられた場合、ナノダイヤモンドによって当該被潤滑部を改質し得る。より具体的には、上記潤滑油組成物が用いられた被潤滑部の表面には、ナノダイヤモンドに由来する被膜が形成され得る。すなわち、本発明の他の一実施形態は、上記潤滑油組成物を用いることにより被潤滑部を改質する方法とすることができる。本発明の他の一実施形態は、上記潤滑油組成物を用いることにより被潤滑部の表面に上記ナノダイヤモンド由来の被膜を形成する

50

方法ということもできる。

【0041】

また、上記のようにナノダイヤモンドによる被潤滑部の改質（ダイヤモンドに由来する被膜の形成）が可能であることから、上記潤滑油組成物は、慣らし運転用潤滑油組成物として好適であるともいえる。慣らし運転により潤滑摺動部に良好な潤滑被膜が一旦形成されると、より過酷な摺動条件に晒されても安定な摺動特性を維持することが可能となる。このような慣らし運転用潤滑油組成物は、特に摺動面が異常摩耗するような過酷な潤滑環境下において好適に使用できる。さらには、機械装置に潤滑油組成物を用いる場合、まず、慣らし運転用潤滑油組成物によって慣らし運転を実施した後で、実際の運転に用いる潤滑油組成物（本運転用潤滑油組成物）に入れ替えて機械装置を運転する場合もある。このように場合に、慣らし運転用潤滑油組成物が被潤滑部の改質（被膜の形成）が可能であると、慣らし運転後の被潤滑部は、例えば摩擦や摩耗が生じにくい状態となっている。したがって、被潤滑部を改質できない（被膜を形成できない）慣らし運転用潤滑油組成物を用いる場合に比べると、本運転用潤滑油組成物に摩擦特性や摩耗特性の点で厳しい要求がなされなくなるため、本運転用潤滑油組成物として例えばより安価な潤滑油組成物を使用することが可能となる。

10

【0042】

つまり、本発明の他の一実施形態は、機械装置の被潤滑部を潤滑する方法であって、上記潤滑油組成物を被潤滑部に適用して機械装置の運転（慣らし運転）を行う工程と、被潤滑部に適用された上記潤滑油組成物を別の潤滑油組成物に入れ替えて機械装置の運転（本運転）を行う工程とを備える方法ということもできる。

20

【実施例】

【0043】

以下、実施例に基づいて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0044】

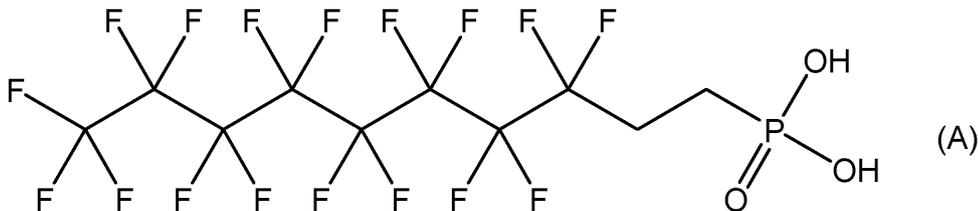
（潤滑油組成物の調製）

[実施例1]

ナノダイヤモンド（株式会社ニューメタルスエンドケミカルスコーポレーション社製、ナノアモンド、一次粒子径：4～5 nm）0.0025 gと、修飾化合物（下記式（A）で表される化合物）0.0025 gとをガラス製ビーカーに測り取り、次いで、基油（ポリ-オレフィン（平均炭素数16.5の-オレフィンの重合体）、40における動粘度：5.4 mm²/s、100における動粘度：1.8 mm²/s）100 gを加えた。60に加温した上で、スターラーで3時間攪拌し、式（A）で表される化合物で表面修飾されたナノダイヤモンドを0.01質量%（潤滑油組成物全量基準）含有する潤滑油組成物を得た。得られた潤滑油組成物中のナノダイヤモンドの粒度分布を動的光散乱法（大塚電子社製、ELS Z-0 PLUS-JX）により測定し、ナノダイヤモンドの平均粒径（D₅₀）を算出したところ、200 nmであった。

30

【化2】



40

【0045】

[実施例2]

式（A）で表される化合物を0.01 gに代えた以外は、実施例1と同様にして、潤滑油組成物の調製を行った。実施例1と同様にして、得られた潤滑油組成物中のナノダイヤモンドの平均粒径（D₅₀）を算出したところ、367 nmであった。

50

【0046】

[比較例1]

表面修飾されたダイヤモンドを用いずに、上記基油のみからなる潤滑油組成物を調製した。

【0047】

<摩擦特性の評価>

実施例および比較例の潤滑油組成物について、MTM (Mini Traction Machine) 試験機 (PCS Instruments 社製) を用いて、以下に示す慣らし条件で試験機の慣らし運転を行った後、以下に示す測定条件で摩擦係数 (μ) を測定した。

10

(慣らし条件)

ボール及びディスク：標準試験片 (AISI 52100 規格)

転がり速度：100 mm/s

荷重：20 N

滑り率：100%

油温：100

時間：1800 秒間

(測定条件)

ボール及びディスク：標準試験片 (AISI 52100 規格)

転がり速度：2.5 ~ 0.01 m/s

荷重：20 N

滑り率：100%

油温：100

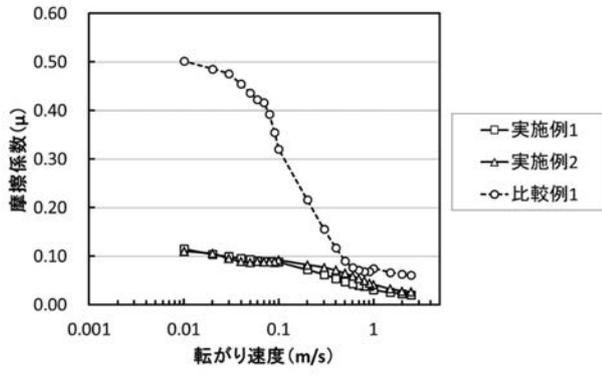
20

なお、転がり速度は、連続的に 2.5 ~ 0.01 m/s で変化させた。摩擦係数の測定は、転がり速度 2.5 ~ 1 m/s では 0.5 m/s 毎、転がり速度 1 ~ 0.1 m/s では 0.1 m/s 毎、転がり速度 0.1 ~ 0.01 m/s では 0.01 m/s 毎に記録した。

【0048】

評価結果を図1に示す。図1に示されるように、実施例1及び実施例2ともに、比較例1に比べて優れた摩擦特性 (低い摩擦係数) を示した。

【 図 1 】



 フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 1 0 N 30/06 (2006.01)	C 1 0 N 30:06	
C 1 0 N 40/06 (2006.01)	C 1 0 N 40:06	

(74)代理人 100185591

弁理士 中塚 岳

(72)発明者 中島 達貴

東京都千代田区大手町一丁目1番2号 J X T Gエネルギー株式会社内

(72)発明者 設楽 裕治

東京都千代田区大手町一丁目1番2号 J X T Gエネルギー株式会社内

(72)発明者 多田 亜喜良

東京都千代田区大手町一丁目1番2号 J X T Gエネルギー株式会社内

(72)発明者 山本 拓海

東京都千代田区大手町一丁目1番2号 J X T Gエネルギー株式会社内

(72)発明者 藤森 厚裕

埼玉県さいたま市桜区下大久保255

Fターム(参考) 4H104 AA04C BA04A CA01A DA02A LA03 PA04