

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4679518号
(P4679518)

(45) 発行日 平成23年4月27日 (2011. 4. 27)

(24) 登録日 平成23年2月10日 (2011. 2. 10)

(51) Int. Cl.

F I

C 1 O M 135/36 (2006. 01)

C 1 O M 135/36

C 1 O M 135/20 (2006. 01)

C 1 O M 135/20

C 1 O N 30/06 (2006. 01)

C 1 O N 30:06

請求項の数 11 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2006-523224 (P2006-523224)
 (86) (22) 出願日 平成16年8月4日 (2004. 8. 4)
 (65) 公表番号 特表2007-502870 (P2007-502870A)
 (43) 公表日 平成19年2月15日 (2007. 2. 15)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2004/025027
 (87) 国際公開番号 W02005/019396
 (87) 国際公開日 平成17年3月3日 (2005. 3. 3)
 審査請求日 平成18年3月31日 (2006. 3. 31)
 (31) 優先権主張番号 60/495, 117
 (32) 優先日 平成15年8月15日 (2003. 8. 15)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 10/888, 137
 (32) 優先日 平成16年7月8日 (2004. 7. 8)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 508201282
 ケムチュア コーポレイション
 アメリカ合衆国 06749 コネティカ
 ット、ミドルベリー、ベンソン ロード
 199
 (74) 代理人 100066692
 弁理士 浅村 皓
 (74) 代理人 100072040
 弁理士 浅村 肇
 (74) 代理人 100107504
 弁理士 安藤 克則
 (74) 代理人 100102897
 弁理士 池田 幸弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 潤滑剤添加剤としてのエポキシドとのメルカプトベンゾチアゾール、メルカプトチアゾリンおよびメルカプトベンズイミダゾールの反応生成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

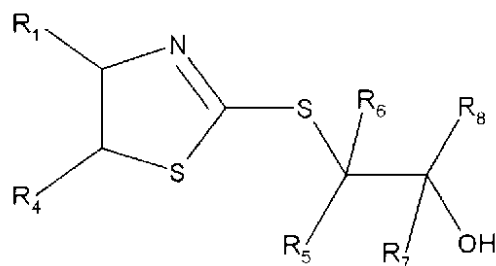
(A) 潤滑油、および

(B) 次式のアルコールから成る群から選択される少なくとも1個の化合物 0.05 から 30 重量%

を含む潤滑剤組成物であって、

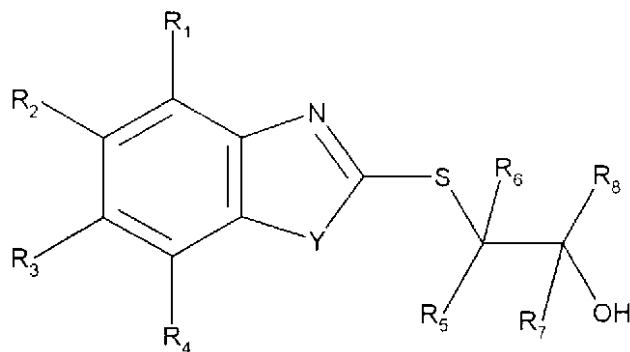
当該式が

【化 1】



および

【化 2】



10

であり、

式中、

Y が N または S であり、

R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 が、独立して、水素、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルカリール、アリール、アルコキシおよびアルキルエステルから成る群から選択され、

R_5 が、水素、アルキル、アルコキシ、式 $(CH_2)_p CO_2 R_9$ のカルボキシアルキル基から成る群から選択され、

20

式中、

p が 1 ~ 18 であり、

R_9 がヒドロカルビルであり、

R_7 が、水素、 CH_2OR_{11} 、アルキルおよびアルケニルから成る群から選択され、この場合、

前記アルキルおよびアルケニル基が、OH または オキシラン で置換されていてもよく、 R_{11} が、炭素原子 1 ~ 36 個のアルキル、炭素原子 6 ~ 50 個のアルカリール、およびアリールから成る群から選択され、かつ、エーテルまたはエステル官能基を含有でき、あるいは、 R_5 および R_7 が、いっしょに炭素原子 3 ~ 10 個の環を形成し、これが、さらに、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリールまたはアルコキシ基で置換されることができ、また、エーテルまたはエステル官能基を含有することができ、

30

R_6 および R_8 は、独立して、水素、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリールおよびアルコキシから成る群から選択される、

前記潤滑剤組成物。

【請求項 2】

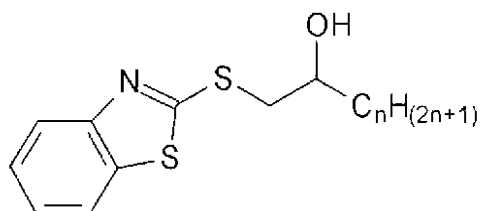
前記成分 (B) が 1 - (2 - ベンゾチアゾイルチオ) - 2 - デカノール、1 - (2 - ベンゾチアゾイルチオ) - 2 - ドデカノール、1 - (2 - ベンゾチアゾイルチオ) - 2 - テトラデカノール、1 - (2 - ベンゾチアゾイルチオ) - 2 - ヘキサデカノール、1 - (2 - ベンゾチアゾイルチオ) - 2 - オクタデカノール、2 - (2 - ベンゾチアゾイルチオ) - シクロヘキサノール、- [(2 - ベンゾチアゾイルチオ)メチル] - ベンゼンメタノール、1 - (2 - ベンゾチアゾイルチオ) - 3 - (4 - ノニルフェノキシ) - プロパン - 2 - オール、エポキシ化トール油酸 2 - エチルヘキシルのメルカプトベンゾチアゾールとの反応生成物、エポキシ化大豆油のメルカプトベンゾチアゾールとの反応生成物、2 - チアゾイルチオ - シクロヘキサノール、1 - チアゾイルチオ - 2 - ドデカノール、1 - ベンズイミダゾイルチオ - 2 - ドデカノールから成る群から選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物。

40

【請求項 3】

前記成分 (B) が

【化 3】



であって、

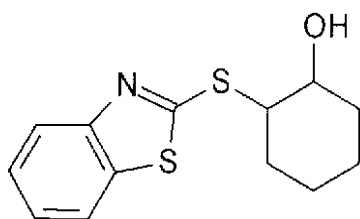
式中、

$n = 1 \sim 36$ であることを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記成分 (B) が、

【化 4】

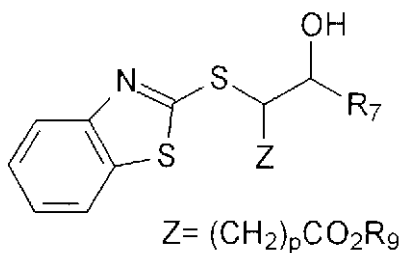


であることを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記成分 (B) が、

【化 5】



であって、

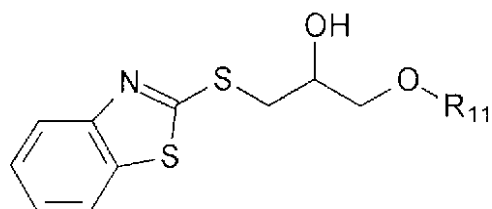
式中、 p が $1 \sim 18$ であり、 R_9 がヒドロカルビルであり、

$ZCHCH(OH)R_7$ 基が、メルカプトベンゾチアゾールの、エポキシ化不飽和酸エステル、あるいは、エポキシ化トール油エステルとの反応物からの残基であることを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

前記成分 (B) が、

【化 6】



であって、

式中、

R₁₁がC₁～C₁₈アルキルまたはアリールまたはアルキル置換アリールであることを特徴とする、請求項1に記載の組成物。

【請求項7】

前記アルコールが0.01～10重量%の範囲の濃度で存在することを特徴とする、請求項1に記載の組成物。

【請求項8】

さらに、分散剤、清浄剤、腐蝕防止/錆止め剤、粘度指数(VI)向上剤、流動点降下剤、酸化防止剤、摩擦調整剤から成る群から選択される少なくとも1種類の添加剤を含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項9】

さらに、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、ジアリールジチオリン酸亜鉛およびそれらの混合物から成る群から選択される少なくとも1種類の化合物を含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項10】

さらに、アルキル化ジフェニルアミン、N-アルキル化フェニレンジアミン、アルキル化フェニル-ナフチルアミン、ヒンダードアルキル化フェノール、ヒンダードアルキル化フェノールエステル、ジチオカルバミン酸モリブデン、金属フェネート、金属硫化フェネート、スルホン酸金属塩およびアルキルサリチル酸金属塩から成る群から選択される少なくとも1種類の添加剤を含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項11】

前記R₅およびR₇がいっしょに、炭素原子5または6個の環を形成している、請求項1に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

我々は、潤滑剤添加剤としてのエポキシドとのメルカプトベンゾチアゾールの反応生成物と題した2003年8月15日提出の米国仮出願番号60/495,117に対する合衆国法典、120条、タイトル35の恩典を主張するものである。

【0002】

1. 発明の分野

本発明は、潤滑剤、特に潤滑油、さらに特に各種エポキシドとのメルカプトベンゾチアゾール、メルカプトチアゾリンおよびメルカプトベンズイミダゾールの反応生成物であるアルコールから誘導される無灰および非リン含有耐磨耗添加剤クラスに関する。

【背景技術】

【0003】

2. 関連技術

潤滑油の開発において、潤滑油に耐疲労性、耐磨耗性および極圧特性を付与する添加剤を提供する試みが多数なされてきた。ジアルキルジチオリン酸亜鉛(ZDDP)は、50年以上もの間、耐磨耗添加剤として配合油に使用されている。しかし、ジアルキルジチオリン酸亜鉛は、灰を発生させ、これが、自動車の排気ガス中の微粒子の原因となっており、規制当局は、環境への亜鉛放出を削減しようとしている。さらに、ZDDPの成分であるリンも、汚染削減のために自動車に使用されている触媒変換機の寿命を制限すると考えられている。毒物学および環境上の理由で、エンジン使用中に生じる微粒子および汚染を制限することは重要であるが、潤滑油の耐磨耗性を減じることなく維持することも重要である。

【0004】

既知亜鉛およびリン含有添加剤の前述の欠点を考慮して、亜鉛もリンも含有しない、あるいは、少なくとも、それらを実質的削減量で含有する潤滑油添加剤を提供する努力がなされている。

【0005】

非亜鉛、即ち、無灰、非リン含有潤滑油添加剤の具体例は、米国特許第 5, 512, 190 号に開示されている 2, 5 - ジメルカプト - 1, 3, 4 - チアジアゾールと不飽和モノ - 、ジ - およびトリ - グリセリドの反応生成物、米国特許第 5, 514, 189 号のジアルキルジチオカルバメート - 誘導有機エーテルである。

【0006】

米国特許第 5, 512, 190 号は、潤滑油に耐磨耗性を提供する添加剤を開示している。当該添加剤は、2, 5 - ジメルカプト - 1, 3, 4 - チアジアゾールと不飽和モノ - 、ジ - およびトリグリセリド混合物の反応生成物である。不飽和モノ - 、ジ - およびトリグリセリド混合物をジエタノールアミンと反応させて反応中間体を提供し、当該反応中間体を 2, 5 - ジメルカプト - 1, 3, 4 - チアジアゾールと反応させることによって生成される耐磨耗性保有潤滑油添加剤も開示されている。

10

【0007】

米国特許第 5, 514, 189 号は、ジアルキルジチオカルバメート - 誘導有機エーテルが、潤滑剤および燃料に有効な耐摩耗 / 抗酸化添加剤であると判明したことを開示している。

【0008】

米国特許第 5, 084, 195 号および第 5, 300, 243 号は、潤滑剤または油圧作動油に特定した耐磨耗添加剤として、N - アシル - チオウレタンチオウレアを開示している。

【0009】

20

メルカプトベンゾチアゾール (MBT) のエポキシドとの反応は、Camenzind らによる一群の特許の中で説明されている (EP0 894 793 ; 米国特許第 6, 100, 406 号 ; 米国特許第 6, 255, 259 号)。米国特許第 6, 255, 259 号の実施例 1 は、MBT のプロピレンオキサイドとの反応を説明している。しかし、得られる中間体は、Camenzind によって、自己の権利において潤滑剤添加剤として有用性を有するとは認識されていない。むしろ、当該 MBT を、さらに、フェノール系酸化防止剤と反応させ、混合フェノール / MBT 添加剤を形成する。同じことが実施例 12 でも言えて、その場合、グリシダルネオデカノエート (Glydexx (登録商標) N - 10) を MBT と反応させているが、やはり、生成物を、フェノール系酸化防止剤誘導体とさらに反応させている。当該中間体が耐磨耗性能について検討されたことは、示されていない。

30

【0010】

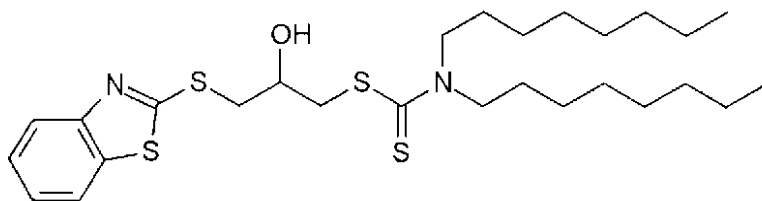
この多段階法は、反応段階の追加が、加工費を増加させ、望ましくない廃棄物を追加するに違いないので、不利である。

【0011】

Zhang ら (Wear, 1999, 224 (1), 50 - 55) は、グリシダルジチオカルバメートがベンゾチアゾイルチオ部分に結合した潤滑剤添加剤としてジチオカルバメートを評価した。

【化 1】

40



Zhang らは、ジアルキルジチオカルバメート基を導入することによって、オイル中の MBT の溶解度を向上させた。ジチオカルバメート基は、長い間、耐磨耗および極圧活性

50

を有することが知られている。しかし、ジチオカルバメートは、銅を腐食させ、エンジンシールを攻撃するので、望ましくないと思われる。さらに、ジチオカルバメート基は、添加剤へのイオウ含量追加に寄与する。これは、最近の低イオウ潤滑剤の傾向の観点から望ましくなく、順次、政府の低イオウ燃料への要請によって推進されている。

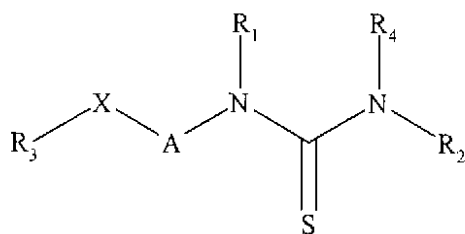
【 0 0 1 2 】

C a m e n z i n d も、Z h a n g も、潤滑剤添加剤として有用性を有することが周知の追加官能基を含有しないエポキシドとのメルカプトベンゾチアゾールの反応物が、優れた耐摩耗性能を有する添加剤になることを開示または示唆していない。

【 0 0 1 3 】

米国特許第 6 , 1 8 7 , 7 2 6 は、以下の構造の置換型線状チオウレアを含む化合物および潤滑剤組成物を開示しており、

【 化 2 】



10

20

式中、

R_1 、 R_2 および R_4 は、独立して、アルキル、アルケニル、アリール、アルカリール、アラルキルおよび水素から成る群から選択され、

R_3 は、アルキル、アルケニルおよびそれらの組み合わせから成る群から選択され、

X は、(i) R_3 がアルキレンある場合またはアルキレンである場合のみ、メチレン、(i i) 酸素、および (i i i) イオウから成る群から選択され、

A は、アルキレンおよびアリールから成る群から選択される。

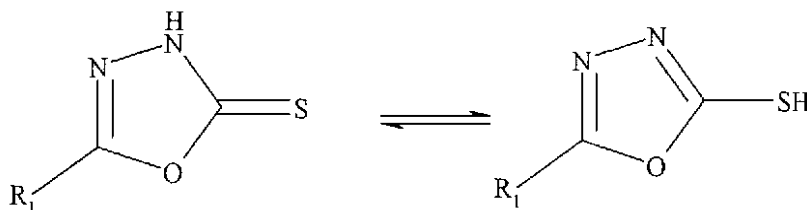
【 0 0 1 4 】

米国特許第 6 , 5 5 1 , 9 6 6 号は、

(A) 潤滑剤、および

(B) 次式の少なくとも 1 個の 5 - アルキル - 2 - メルカプト - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール化合物であって、

【 化 3 】



30

40

式中、

R_1 が、炭素原子 1 ~ 3 0 個の炭化水素または官能基結合炭化水素である化合物、を含む組成物を開示している。

【 0 0 1 5 】

米国特許第 6 , 5 5 9 , 1 0 7 号は、

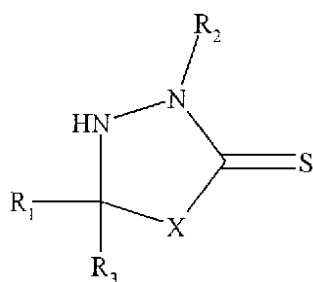
(A) 潤滑剤、および

(B) 次式の少なくとも 1 個の 5 - アルキル - 2 - チオン - 1 , 3 , 4 - チアジアゾリ

50

ン化合物であって、

【化 4】



10

式中、

R₁ が、炭素原子 1 ~ 30 個の炭化水素または官能基結合炭化水素であり、
R₂ および R₃ が、独立して、炭素原子 1 ~ 30 個の炭化水素または官能基結合炭化水素
および水素から成る群から選択され、
X が酸素、イオウまたは窒素である化合物、
を含む組成物を開示している。

【0016】

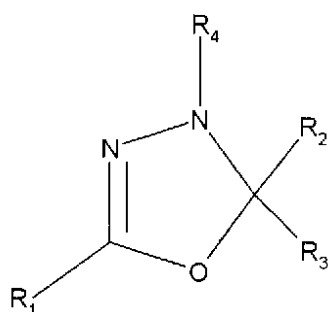
米国特許第 6,566,311 号は、

20

(A) 潤滑剤、および

(B) 次式の少なくとも 1 個の 1,3,4-オキサジアゾール化合物であって、

【化 5】



30

式中、

R₁ が、水素、線状または枝分れアルキル、アルケニル、アルカリール、アリール、アル
キルエーテルおよびアルキルエステルから成る群から選択され、
R₂、R₃ および R₄ が、独立して、水素、線状または枝分れアルキル、アルケニル、ア
ルカリールおよびアリールから成る群から選択され、
いずれかのアルキル部分が、任意に、その内部に、酸素エーテル、エステルまたはアミド
基を含有できる化合物
を含む組成物を開示している。

40

前記参考文献の開示内容は、参照することによって、本明細書にそのまま組み入れられ
ている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

(発明の要旨)

上記のように、ジチオリン酸亜鉛などのリン含有潤滑剤耐磨耗剤は、触媒変換機などの
排気後処理装置の寿命の現在および将来の目標に適合しない。現在、チアゾイルチオアル

50

コール、イミダゾールイルチオアルコール、メルカプトベンゾチアゾールまたはメルカプトチアゾリンまたはメルカプトベンズイミダゾールの各種エポキシドとの反応生成物は、潤滑剤用無灰耐摩耗添加剤として有用であることが認められている。

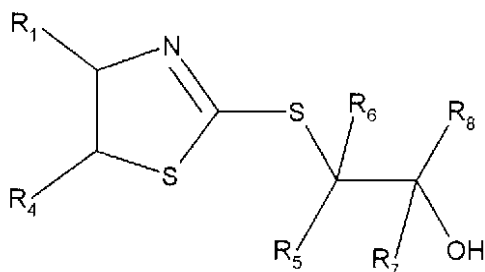
【 0 0 1 8 】

さらに特に、本発明は、

(A) 潤滑剤、および

(B) 次式のアアルコールから成る群から選択される少なくとも 1 個の化合物を含む組成物を指向し、当該式が

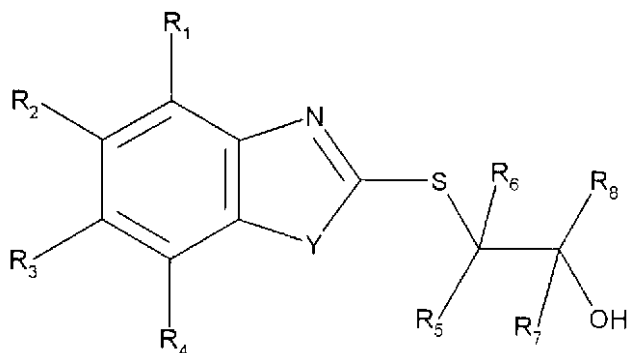
【化 6】



10

および

【化 7】



20

30

であり、

式中、

Y は N または S であり、

R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、独立して、水素、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルカリール、アリール、アルコキシおよびアルキルエステルから成る群から選択され、

R_5 は、水素、アルキル、アルコキシ、式 $(CH_2)_p CO_2 R_9$ のカルボキシルアルキル基から成る群から選択され、

40

式中、

p は 1 ~ 18 であり、

R_9 はヒドロカルビルであり、

R_7 は、水素、 CH_2OR_{11} 、アルキルおよびアルケニルから成る群から選択され、この場合、

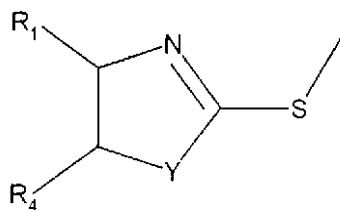
前記アルキルおよびアルケニル基は、場合により、OH、オキシランまたは X で置換され、

R_{11} は、炭素原子 1 ~ 36 個のアルキル、炭素原子 6 ~ 約 50 個のアルカリール、およびアリールから成る群から選択され、かつ、エーテルまたはエステル官能基を含有でき、

50

X は、

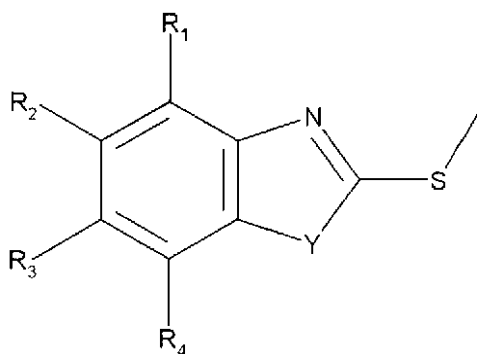
【化 8】



10

または、

【化 9】



20

の構造であり、

あるいは、 R_5 および R_7 は、融合し、炭素原子 3 ~ 10 個、好ましくは 5 または 6 個の環を形成し、これは、さらに、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリールまたはアルコキシ基で置換されることができ、また、エーテルまたはエステル官能基を含有することができ、

30

R_6 および R_8 は、独立して、水素、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリールおよびアルコキシから成る群から選択される。

【0019】

(発明を実施するための好ましい形態)

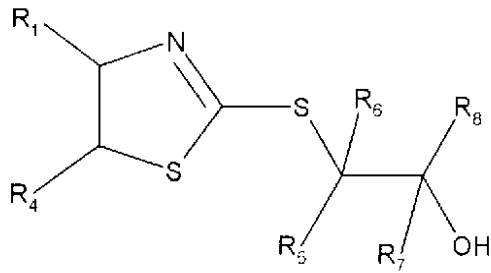
本発明に従って、2 -メルカプトベンゾチアゾール (M B T)、2 -メルカプトチアゾリンおよび 2 -メルカプトベンズイミダゾールの各種エポキシドとの反応生成物は、潤滑剤用の無灰耐磨耗添加剤として有用である。上記のように、さらに具体的には、本発明は、

(A) 潤滑剤、および

(B) 次式のアアルコールから成る群から選択される少なくとも 1 個の化合物を含む組成物を指向し、

40

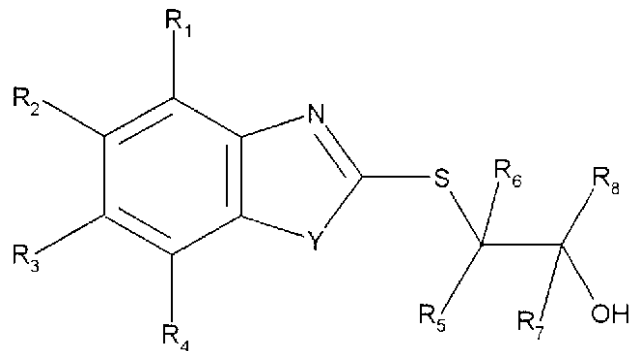
【化 1 0】



10

および

【化 1 1】



20

式中、

Y は、窒素またはイオウ、好ましくはイオウであり、

R₁、R₂、R₃ および R₄ は、独立して、水素、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルカリール、アリール、アルコキシおよびアルキルエステルから成る群から選択され、好ましくは水素であり、

30

R₅ は、水素、アルキル、アルコキシ、式 (CH₂)_pCO₂R₉ のカルボキシアシルから成る群から選択され、

式中、p は 1 ~ 18 であり、R₉ はヒドロカルビルであり、

R₇ は水素、CH₂OR₁₁、アルキルおよびアルケニルから成る群から選択され、

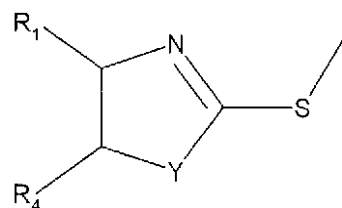
当該アルキルおよびアルケニル基は、任意に、OH、オキシランまたは X で置換され、

R₁₁ は、炭素原子 1 ~ 36 個のアルキル、炭素原子 6 ~ 約 50 個のアルカリール、およびアリールから成る群から選択され、かつ、エーテルまたはエステル官能基を含有でき、

X は、

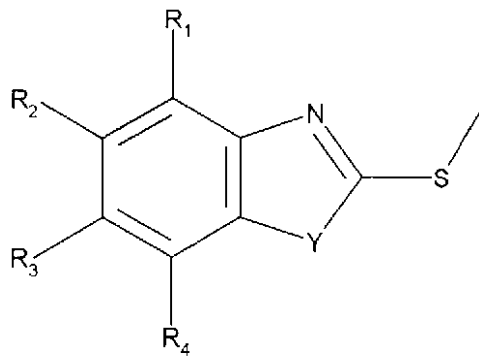
【化 1 2】

40



または、

【化 1 3】



10

の式を有し、

あるいは、 R_5 および R_7 は、融合し、炭素原子 3 ~ 10 個、好ましくは 5 または 6 個の環を形成し、これが、さらに、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリールまたはアルコキシ基で置換されることができ、エーテルまたはエステル官能基を含有でき、

R_6 および R_8 は、独立して、水素、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリールまたはアルコキシから成る群から選択される。

【0020】

20

本発明の潤滑剤は、潤滑油であるのが特に好ましい。

【0021】

他に規定されない限り、本発明の実施に用いられるアルコールの上記の記述において、参照されたいずれのアルキルまたはアルケニル基も、もしくは、当該基団を含むいずれかの部分、例えばアルコキシ基は、1 ~ 18 個の炭素原子を有するのが好ましい。

【0022】

本明細書で使用する場合、用語「ヒドロカルビル」は、炭化水素、並びに、実質的に炭化水素基を含む。「実質的に炭化水素」は、ヘテロ原子置換基を含有する基団を示し、主として当該基団の炭化水素の性質を変化させない。

【0023】

30

ヒドロカルビル基の例は、以下のものを含み、

(1) 炭化水素置換基、即ち、脂肪族（例、アルキルまたはアルケニル）、脂環式（例シクロアルキル、シクロアルケニル）置換基、芳香族置換基、芳香族 -、脂肪族 および脂環式 置換芳香族置換基など、並びに、環が分子の別の部分を介して完成される環状置換基（即ち、例えば、いずれかの 2 種類の指示置換基が合わせて脂環式ラジカルを形成する）、

(2) 置換炭化水素置換基、即ち、本発明の文脈上、当該置換基の、主に、炭化水素の性質を変化させない非炭化水素基を含有する置換基で、当業者が、当該基団を気付くことになり（例、ハロ、ヒドロキシ、メルカプト、ニトロ、ニトロソ、スルフォキシなど）、

(3) ヘテロ原子置換基、即ち、主として、本発明の前後関係の範囲内の炭化水素の特性を有しながら、その他が炭素原子から成る環または鎖の中に存在する炭素以外の原子を含有することになる置換基（例、アルコキシまたはアルキルチオ）である。適切なヘテロ原子は、当該技術の普通の熟練者に明らかになり、例えばイオウ、酸素、窒素、および、ピリジル、フリル、チエニル、イミダゾリルなどの置換基を含む。好ましくは、当該ヒドロカルビル基の全 10 個の炭素原子ごとに、約 2 種類を越えない、さらに好ましくは 1 種類を越えないヘテロ置換基が存在することになる。最も好ましくは、ヒドロカルビル基に当該ヘテロ置換基が存在しない、即ち、当該ヒドロカルビル基は、純粋に炭化水素である。

40

【0024】

上記の式中、 R_9 はヒドロカルビルである。 R_9 の例は、

非置換型フェニル、

50

1 個以上のアルキル基で置換されたフェニル、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、これらの異性体など、

1 個以上のアルコキシ基で置換されたフェニル、例えば、メトキシ、エトキシプロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、ヘプトキシ、オクトキシ、ノノキシ、デコキシ、これらの異性体など、

1 個以上のアルキルアミノまたはアリールアミノ基で置換されたフェニル、
ナフチルおよびアルキル置換ナフチル、

直鎖または枝分れ鎖アルキルまたはアルケニル基であって、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、オレイル、ノナデシル、エイコシル、ヘネイコシル、ドコシル、トリコシル、テトラコシル、ペンタコシル、トリアコシル、それらの異性体など

さらに、

シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチルおよびシクロドデシルなどの環状アルキル基、
を含むが、それらに制約されない。

【0025】

本発明の実施に用いられるアルコールの調製への使用に適したエポキシドは、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1, 2 - エポキシブタン、1, 2 - エポキシペンタン、1, 2 - エポキシヘプタン、1, 2 - エポキシオクタン、1, 2 - エポキシノナン、1, 2 - エポキシデカン、1, 2 - エポキシウンデカン、1, 2 - エポキシドデカン、1, 2 - エポキシテトラデカン、1, 2 - エポキシヘキサデカン、1, 2 - エポキシオクタデカン、1, 2 - エポキシエイコサン、シクロヘキセンオキサイド、スチレンオキサイド、フェニルプロピレンオキサイド、4 - ノニルフェニルグリシダルエーテル、ブチルグリシダルエーテル、2 - エチルヘキシルグリシダルエーテル、 $C_8 \sim C_{18}$ アルキルグリシダルエーテル、グリシダルヘキサデシルエーテル、O - クレシルグリシダルエーテル、p - tert - ブチルフェニルグリシダルエーテル、1, 2 - エポキシ - 2 - フェノキシプロパン、フルフリルグリシダルエーテル、グリシダル 4 - メトキシフェニルエーテル、グリシダル 2 - メチルフェニルエーテル、不飽和 $C_3 \sim C_{36}$ カルボン酸のエポキシ化 $C_1 \sim C_{18}$ エステル、特に $C_{12} \sim C_{20}$ 酸のエポキシ化エステル（例、エポキシ化タル油酸メチル、エポキシ化タル油酸ブチル、エポキシ化タル油酸 2 - エチルヘキシル、エポキシ化タル油酸オクチル、および、エポキシ化オレイン酸メチル、エポキシ化オレイン酸ブチル、エポキシ化オレイン酸 2 - エチルヘキシル、エポキシ化オレイン酸オクチルなど）、エポキシ化不飽和油、（例、エポキシ化大豆油、エポキシ化ナタネ油など）を含む。適正条件下で、ビニルシクロヘキサジエポキシドおよびグリセロールプロポキシレート・トリグリシダルエーテルおよび 1 個以上のエポキシド部分を含有する類似試薬から、適切な可溶性を有する誘導体を調製し、機能材料を生成できる、と予想される。適正条件下で、2 - メルカプトベンズオキサゾールおよび、機能材料を生成すると思われる本明細書に記述のエポキシド試薬からも、適切な可溶性を有する誘導体を調製できる、と予想される。

【0026】

特定の条件下で、窒素との前記エポキシドの反応によって、反応混合物の少なくとも一部に対する複素環窒素の置換を達成できることが、当業者に明らかになる。それほどではないが、前記エポキシド基（オキシラン）内部の位置（2 - 位）での、複素環分子、特にそのメルカプト基の置換によって、一級アルコールの生成を予想することもできる。

【0027】

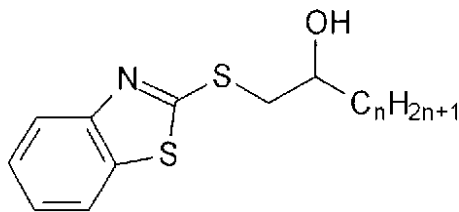
本発明の実施での使用に好ましいアルコール添加剤は、1 - (2 - ベンゾチアゾイルチオ) - 2 - デカノール、1 - (2 - ベンゾチアゾイルチオ) - 2 - ドデカノール、1 - (2 - ベンゾチアゾイルチオ) - 2 - テトラデカノール、1 - (2 - ベンゾチアゾイルチオ)

) - 2 - ヘキサデカノール、1 - (2 - ベンゾチアゾイルチオ) - 2 - オクタデカノール、2 - (2 - ベンゾチアゾイルチオ) - シクロヘキサノール、- [(2 - ベンゾチアゾイルチオ)メチル] - ベンゼンメタノール、1 - (2 - ベンゾチアゾイルチオ) - 3 - (4 - ノニルフェノキシ) - プロパン - 2 - オール、エポキシ化タル油酸 2 - エチルヘキシルのメルカプトベンゾチアゾールとの反応生成物、エポキシ化大豆油のメルカプトベンゾチアゾールとの反応生成物、2 - チアゾイルチオ - シクロヘキサノール、1 - チアゾイルチオ - 2 - ドデカノール、1 - ベンズイミダゾイルチオ - 2 - ドデカノールなどを含むが、それらに制約されない。

【0028】

本発明の実施での使用に特に好ましいアルコール添加剤は、以下の構造を有する化合物を含み、

【化14】



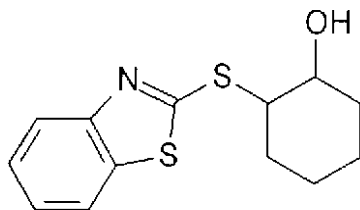
10

20

式中、

$n = 1 \sim \text{約} 36$ 、さらに好ましくは $1 \sim \text{約} 18$ 、最も好ましくは $8 \sim 12$ であり、

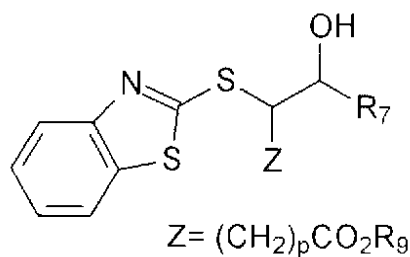
【化15】



30

(この場合、上記一般式の R_5 と R_7 は、融合されている)

【化16】



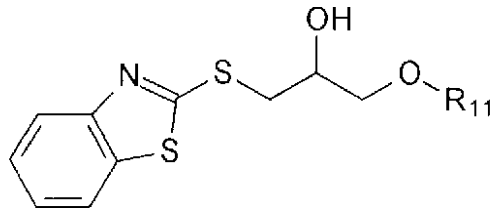
40

式中、

$ZCHCH(OH)R_7$ 基は、メルカプトベンゾチアゾールの、エポキシ化不飽和酸エステル(オレイン酸、リノール酸、リノレン酸またはエリオステアリン酸のエポキシ化エステル、あるいは、エポキシ化タル油(タル油酸)エステルとの反応物からの残基であり、タル油酸およびオレイン酸エステルが好ましい実施態様であり、タル油酸 2 - エチルヘキ

50

シルの反応生成物が特に好ましく、
【化 17】



10

式中、

R_{11} は、 $C_1 \sim$ 約 C_{18} アルキル、さらに好ましくは $C_4 \sim C_{12}$ 、またはアリールまたはアルキル置換アリール、特にノニルフェニルなどの $C_8 \sim C_{12}$ 置換フェニルである。
【0029】

本発明のアルコール添加剤は、現在使用されているジアルキルジチオリン酸亜鉛の部分または完全代替物として使用できる。当該添加剤は、潤滑油中に典型的に見られる他の添加剤、並びに、他の無灰耐摩耗添加剤と配合しても使用できる。本発明のベンゾチアゾイルチオアルコール添加剤は、これらの他の典型的添加剤と相乗効果も示し、オイル性能特性を向上させることもできる。潤滑油中に典型的に見られる添加剤は、例えば、分散剤、清浄剤、腐蝕防止/錆止め剤、酸化防止剤、耐摩耗剤、消泡剤、摩擦調整剤、シール膨潤剤、解乳化剤、粘度指数(VI)向上剤、流動点降下剤などである。例えば、有用な潤滑油組成物添加剤の記述については、米国特許第5,498,809号を参照されたい。当該特許の開示内容は、参照することによって、本明細書にそのまま組み入れられている。分散剤の例は、ポリイソブチレンスクシンイミド、コハク酸ポリイソブチレンエステル、Mannich塩基無灰分散剤などを含む。清浄剤の例は、金属フェネート、金属硫化フェネート、スルホン酸金属塩、アルキルサリチル酸金属塩などを含む。酸化防止剤の例は、アルキル化ジフェニルアミン、N-アルキル化フェニレンジアミン、アルキル化フェニル-ナフチルアミン、ヒンダードフェノール、アルキル化ヒドロキノン、ヒドロキシル化チオジフェニルエーテル、アルキリデンビスフェノール、油性銅化合物などを含む。本発明の添加剤との配合で使用可能な耐摩耗添加剤の例は、有機ホウ酸塩、有機亜リン酸塩、有機イオウ含有化合物、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、ジアリールジチオリン酸亜鉛、リン硫化炭化水素などを含む。以下は、当該添加剤の典型例であり、Lubrizol Corporationから市販されている。即ち、とりわけ、Lubrizol 677A、Lubrizol 1095、Lubrizol 1097、Lubrizol 1360、Lubrizol 1395、Lubrizol 5139、Lubrizol 5604である。摩擦調整剤の例は、脂肪酸エステルおよびアミド、有機モリブデン硫化および非硫化化合物、ジアルキルチオカルバミン酸モリブデン、ジアルキルジチオリン酸モリブデンなどを含む。消泡剤の例は、ポリシロキサンなどである。錆止め剤の例は、ポリオキシアルキレンポリオールなどである。VI向上剤の例は、オレフィンコポリマーおよび分散剤オレフィンコポリマーなどを含む。流動点降下剤の例は、ポリメタクリレートなどである。

20

30

40

【0030】

使用可能な代表的な普通の耐摩耗剤は、例えば、ジアルキルジチオリン酸亜鉛およびジアリールジチオリン酸亜鉛を含む。

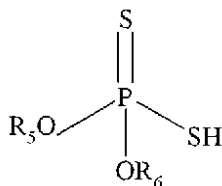
【0031】

適切なリン酸塩は、ジチオリン酸ジヒドロカルビルを含み、この場合、ヒドロカルビル基は、少なくとも平均3個の炭素原子を含有する。特に有用なのは、少なくとも1個のジヒドロカルビルジチオリン酸の金属塩であり、この場合、ヒドロカルビル基は、少なくとも平均3個の炭素原子を含有する。ジチオリン酸ジヒドロカルビルを誘導できる酸は、次

50

式の酸で表すことができ、

【化 18】



10

式中、

R_5 および R_6 は、同一でも、異なることもでき、アルキル、シクロアルキル、アラルキル、アルカリールまたは前記基団のいずれかの置換された実質的に炭化水素ラジカル誘導体であり、

当該酸中の R_5 および R_6 は、それぞれ、平均して少なくとも 3 個の炭素原子を有する。

「実質的に炭化水素」は、ラジカルであって、当該ラジカルの炭化水素特性に実質的に（物質として）影響を与えないエーテル、エステル、ニトロ、または、ハロゲンなどの置換基（ラジカル部分 1 個当たり置換基 1 ~ 4 個）を含有するラジカルを意味する。

【0032】

適切な R_5 および R_6 ラジカルの具体例は、イソプロピル、イソブチル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*n*-ヘキシル、ヘプチル、2-エチルヘキシル、ジイソブチル、イソオクチル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、ブチルフェニル、*o*、*p*-デペンチルフェニル、オクチルフェニル、ポリイソブテン-（分子量 350）-置換フェニル、テトラプロピレン-置換フェニル、-オクチルブチルナフチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、フェニル、クロロフェニル、クロロペンチル、*o*-ジクロロフェニル、ブromoフェニル、ナフチルフェニル、2-メチルシクロヘキシル、ベンジル、クロロベンジル、クロロペンチル、ジクロロフェニル、ニトロフェニル、ジクロロデシルおよびキセニルラジカルを含む。炭素原子約 3 ~ 約 30 個を有するアルキルラジカル、および、炭素原子約 6 ~ 約 30 個を有するアリールラジカルが好ましい。特に好ましい R_5 および R_6 ラジカルは、炭素原子 4 ~ 18 個のアルキルである。

20

30

【0033】

ジチオリン酸は、五硫化リンとアルコールまたはフェノールの反応によって容易に入手可能である。当該反応は、温度約 20 ~ 200 での、アルコールまたはフェノール 4 モルの五硫化リン 1 モルとの混合を含む。当該反応が起こると、硫化水素が放出される。アルコール、フェノールまたはその両方の混合物、例えば、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{30}$ アルコール、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ 芳香族アルコールなどの混合物、を用いることができる。

【0034】

リン酸塩の生成に有用な金属は、I 群金属、II 群金属、アルミニウム、鉛、錫、モリブデン、マンガン、コバルトおよびニッケルを含む。亜鉛が、好ましい金属である。前記酸と反応可能な金属化合物の例は、酸化リチウム、水酸化リチウム、炭酸リチウム、リチウムベンチレート（=ペンチキシド）、酸化ナトリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、ナトリウムメチレート（=メトキシド）、ナトリウムプロピレート（=プロポキシド）、ナトリウムフェノキシド、酸化カリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、カリウムメチレート、酸化銀、炭酸銀、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、マグネシウムエチレート、マグネシウムプロピレート、マグネシウムフェノキシド、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、カルシウムメチレート、カルシウムプロピレート、カルシウムベンチレート、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、炭酸亜鉛、亜鉛プロピレート、酸化ストロンチウム、水酸化ストロンチウム、酸化カドミウム、水酸化カドミウム、炭酸カドミウム、カドミウムエチレート、酸化バリウム、水酸化バリウム、バリウム水和物、炭酸バリウム、バリウムエチレート、バリウムベンチレート、酸化アルミニ

40

50

ウム、アルミニウムプロピレート、酸化鉛、水酸化鉛、炭酸鉛、酸化錫、錫ブチレート、酸化コバルト、水酸化コバルト、炭酸コバルト、コバルトペンチレート、酸化ニッケル、水酸化ニッケルおよび炭酸ニッケルを含む。

【 0 0 3 5 】

ある場合、特定の成分、特に、金属反応物質と併用して使用される、少量の酢酸金属塩または酢酸などのカルボン酸またはカルボン酸金属塩、の取り込みは、当該反応を促進し、改良された生成物を生じる。例えば、所要量の酸化亜鉛と配合した約 5 % までの酢酸亜鉛の使用は、ジチオリン酸亜鉛の形成を促進する。

【 0 0 3 6 】

ジチオリン酸金属塩の調製は、技術上周知であり、米国特許第 3, 293, 181 号、第 3, 397, 145 号、第 3, 396, 109 号、第 3, 442, 804 号を含む多数の交付済み特許に記述されており、それらの開示内容は、参照することによって本明細書に組み入れられている。耐摩耗添加剤としても有用なのは、米国特許第 3, 637, 499 号に記述されているものなど、ジチオリン酸化合物のアミン誘導体であり、当該特許の開示内容は、参照することによって、そのまま本明細書に組み入れられている。

【 0 0 3 7 】

亜鉛塩は、潤滑油中の耐摩耗添加剤として、当該潤滑油組成物の総重量に基づいて 0.1 ~ 10 重量 %、好ましくは 0.2 ~ 2 重量 % の量で使用されるのが最も一般的である。当該亜鉛塩は、周知の技術に従って、最初に、通常、アルコールまたはフェノールの P_2S_5 との反応によってジチオリン酸を形成し、次に、当該ジチオリン酸を適切な亜鉛化合物で中和することによって調製できる。

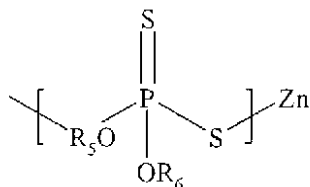
【 0 0 3 8 】

アルコール混合物は、一級および二級アルコール混合物を含めて使用できる。二級アルコールは、一般に、耐摩耗性を向上させ、一級アルコールは、熱安定性を付与する。これら 2 種類のアルコールの混合物が特に有用である。一般に、どんな塩基性または中性の亜鉛化合物でも使用できるが、酸化物、水酸化物および炭酸塩が最も一般的に用いられている。市販添加剤は、中和反応において過剰の塩基性亜鉛化合物を使用するため、過剰の亜鉛を含有することが多い。

【 0 0 3 9 】

亜鉛ジヒドロカルビルジチオフォスフェート (ZDDP) は、ジチオリン酸のジヒドロカルビルエステル油溶性塩であり、次式によって表すことができ、

【 化 19 】



式中、

R_5 および R_6 は、前式に関して述べたとおりである。

【 0 0 4 0 】

本発明の実施での使用に特に好ましい添加剤は、アルキル化ジフェニルアミン、ヒンダードアルキル化フェノール、ヒンダードアルキル化フェノールエステル、ジチオカルバミン酸モリブデン、金属フェナート、金属硫化フェナート、スルホン酸金属塩、アルキルサリチル酸金属塩を含む。

【 0 0 4 1 】

潤滑剤組成物

組成物は、これらの添加剤を含有する場合、当該組成物中の添加剤が通常の付随機能を

提供するのに有効であるような量でベースオイル中にブレンドされるのが典型的である。当該添加剤の代表的な有効量を表 1 に示す。

【表 1】

表 1		
添加剤	好ましい重量%	さらに好ましい重量%
VI 向上剤	1~12	1~4
腐蝕防止剤	0.01~3	0.01~1.5
酸化防止剤	0.01~5	0.01~1.5
分散剤	0.01~10	0.01~5
潤滑油流動性向上剤	0.01~2	0.01~1.5
清浄剤/錆止め剤	0.01~6	0.01~3
流動点降下剤	0.01~1.5	0.01~0.5
消泡剤	0.001~0.1	0.001~0.01
耐摩耗剤	0.001~5	0.001~1.5
シール膨潤剤	0.1~8	0.1~4
摩擦調整剤	0.01~3	0.01~1.5
潤滑油ベースオイル	残り	残り

【0042】

他の添加剤を用いる場合、必ずではないが、本発明の対象添加剤の濃縮溶液または分散液を前記の他の添加剤の 1 種類以上と合わせて、添加剤濃縮物を調製し（添加剤パッケージとして本明細書に言及されている添加剤混合物である場合は、前記濃縮物）するのが望ましいと思われ、それによって、数種類の添加剤を前記基油に一斉に添加し、潤滑油組成物を形成することができる。当該添加剤濃縮物の潤滑油への溶解は、溶媒によって、および/または、軽度加熱しながら混合することによって促進できるが、これは不可欠ではない。当該濃縮物または添加剤パッケージは、典型的には、当該添加剤パッケージを所定量の基本潤滑剤と配合する場合に、最終配合物中に望みの濃度を提供する適正量で添加剤を含有するように配合される。よって、本発明の対象添加剤は、少量のベースオイルまたは他の相溶性溶媒に、他の望みの添加剤と共に添加し、残りのベースオイルと、適当な比率で、典型的には添加剤約 2.5 ~ 約 90 重量%、好ましくは約 15 ~ 約 75 重量%、さらに好ましくは約 25 ~ 約 60 重量%の総量で添加剤中に有効成分を含有する添加剤パッケージを形成することができる。最終配合物は、典型的には、約 1 ~ 20 重量%の残りのベースオイルとの添加剤パッケージを使用できる。

【0043】

本明細書で表示される全重量%（他に規定されない限り）、当該添加剤の有効成分（A I）含量、および/または、いずれかの添加剤パッケージまたは配合物の総量に基づいており、これは、各添加剤の A I 重量 + 全オイルまたは希釈剤の重量の和になる。

【0044】

一般に、本発明の潤滑剤組成物は、約 0.05 ~ 約 30 重量%の範囲の濃度の添加剤を含有する。オイル組成物の総重量に基づいた約 0.1 ~ 約 10 重量%の範囲の添加剤の濃

度範囲が好ましい。さらに好ましい濃度範囲は、約 0.2 ~ 約 5 重量%である。当該添加剤のオイル濃縮物は、キャリアまたは潤滑油粘度希釈剤中に、約 1 ~ 約 75 重量%の添加剤反応生成物を含有できる。

【0045】

一般に、本発明の添加剤は、多様な潤滑油ベースストック中で有用である。当該潤滑油ベースストックは、100 で約 2 ~ 約 200 cSt、さらに好ましくは約 3 ~ 約 150 cSt、最も好ましくは約 3 ~ 約 100 cSt の動粘度を有するいずれかの天然または合成潤滑油ベースストック画分である。潤滑油ベースストックは、天然潤滑油、合成潤滑油またはそれらの混合物から誘導できる。適切な潤滑油ベースストックは、合成ワックスおよびワックスの異性化によって得られるベースストック、並びに、原油の芳香族および極性成分の（溶媒抽出よりもむしろ）水素化分解によって生成される水素化分解物ベースストックを含む。天然潤滑油は、ラード油などの動物油、植物油（例、ナタネ油、ヒマシ油、ヒマワリ油）、石油、鉱物油、石炭またはシェール油から誘導されるオイルを含む。

10

【0046】

合成油は、炭化水素油およびハロゲン置換炭化水素油を含み、重合および共重合オレフィン、アルキルベンゼン、ポリフェノール、アルキル化ジフェニルエーテル、アルキル化ジフェニルスルフィド、並びに、それらの誘導体、類似体、同族体などである。合成潤滑油は、アルキレンオキサイドポリマー、共重合体、コポリマーおよびそれらの誘導体も含み、その場合、末端ヒドロキシ基は、エステル化、エーテル化などで修飾されている。

【0047】

20

別の適切なクラスの合成潤滑油は、ジカルボン酸の多様なアルコールとのエステルを含む。合成油として有用なエステルは、 $C_5 \sim C_{20}$ モノカルボン酸およびポリオールおよびポリオールエーテルから生成されるものも含む。

【0048】

珪素系油（ポリアルキル -、ポリアリール -、ポリアルコキシ -、またはポリアリールオキシ - シロキサン油およびシリケート油など）は、別の有用なクラスの合成潤滑油を含む。他の合成潤滑油は、リン含有酸の液体エステル、重合テトラヒドロフラン、ポリオレフィンなどを含む。

【0049】

潤滑油は、非精製油、精製油、再精製油またはそれらの混合油から誘導できる。非精製油は、天然資源または合成資源（例、石炭、シェールまたはタールおよびピッチューメン）から、精製や処理を追加せずに、直接得られる。非精製油の例は、それぞれ、レトルト操作から直接得られるシェール油、蒸留から直接得られる石油、またはエステル化法から直接得られるエステル油を含み、それぞれ、その後、追加処理を行わずに使用される。精製油は、1 種類以上の性質を向上させるために当該精製油が 1 回以上の精製段階で処理されている点を除いて、非精製油と同様である。適切な精製技術は、蒸留、水素化精製、脱ロウ、溶媒抽出、酸または塩基抽出、濾過、パーコレーションなどを含み、これらは、すべて、当業者に周知である。再精製油は、精製油の入手に使用される方法と同様の方法で精製油を処理することによって得られる。これらの再精製油は、再生（reclaimed）油または再加工（再生、reprocessed）油としても周知であり、しばしば、使用済み添加剤およびオイル分解物の除去技術によって追加的に加工される。

30

40

【0050】

ワックスの水素異性化から誘導される潤滑油ベースストックも、単独で、あるいは、前記の天然および/または合成ベースストックと配合して使用することができる。当該ワックス異性化油は、水素異性化触媒上、天然または合成ワックスまたはそれらの混合物の水素異性化によって生成される。天然ワックスは、典型的には、鉱物油の溶媒脱ロウによって回収されるスラックワックスであり、合成ワックスは、典型的には、Fischer-Tropsch 法によって生成されるワックスである。得られた異性体は、典型的には、溶媒脱ロウおよび分画に供され、特定の粘度範囲を有する各種分画が回収される。ワックス異性体は、非常に高い粘度指数、一般に少なくとも 130、好ましくは少なくとも 13

50

5以上のVIを有し、脱口ウ後、約-20以下の流動点を有することも特徴とする。

【0051】

本発明の添加剤は、多様な燃料および潤滑油組成物の成分として、特に有用である。当該添加剤は、天然および合成潤滑油およびそれらの混合物を含めた様々な、潤滑粘度を有するオイル中に含まれることができる。当該添加剤は、火花着火および圧縮着火式内燃エンジン用クランクケース潤滑油に含まれることができる。当該組成物は、ガスエンジン潤滑剤、タービン潤滑剤、自動変速用オイル、ギア潤滑剤、コンプレッサー潤滑剤、工作油、作動油、および他の潤滑油およびグリース組成物中でも使用できる。当該添加剤は、自動車燃料組成物中でも使用できる。

【0052】

本発明の長所および重要な特徴は、以下の実施例からさらに明らかになる。

【実施例】

【0053】

四球耐磨耗性試験

完全配合潤滑油中のメルカプトベンゾチアゾール エポキシド反応生成物の耐磨耗性を、ASTM D 4172試験条件下で、四球磨耗試験において測定した。これらの実施例の試験は、Falex変速四球磨耗試験機で実施した。4つの球を正四面体に配列する。下位の3つの球を、潤滑剤を満たした試験カップにしっかりと固定する。上位の球は、モーター駆動チャック（掴み器）で保持する。上位の球を下位の固定球と反対方向に回転させる。重りノレバーアーム装置で上方に荷重をかける。荷重は、連続可変空圧荷重装置で行う。ヒーターを作動させ、昇温させる。3つの固定スチール球を被験サンプル10mL中に沈め、4つ目のスチール球を3つの固定球の最上部で回転させ、点々接触させる。装置は、75、荷重40kg、回転速度1,200rpmで作動させる。完全配合潤滑油は、モーターオイル中に典型的に見られる全添加剤（表1に示すとりの各種耐磨耗剤を含む）、並びに、0.5重量%クメンヒドロパーオキシドを含有し、運転中のエンジン内の環境を模倣するのに役立つ。当該添加剤をモーターオイル配合物中の有効性について検討し、ジチオリン酸亜鉛を含有する同一配合物および含有しない配合物と比較する。

【0054】

一部のこれらの添加剤の性能は、四球磨耗試験において、比較対照のジチオリン酸亜鉛（ZDDP）の性能よりも優れている。表1を参照されたい。

【0055】

Cameron-Plint TE77高周波摩擦機耐磨耗試験

これらの製品の耐磨耗性の測定に使用する別の試験法は、プレート上の滑り球に基づくCameron-Plint試験である。試験パーツ（硬度 $800 \pm 20 \text{ kg/mm}^2$ の直径6mm AISI 52100スチール球、および、RC 60/0.4ミクロンの硬化研磨NSOH B01ゲージプレート）を、工業用ヘキサンでゆすいだ後、15分間超音波処理する。この手順をイソプロピルアルコールで繰り返す。被験パーツを窒素で乾燥し、TE77にセットする。油浴をサンプル10mLで満たす。当該試験を周波数30ヘルツ、荷重100ニュートン、振幅2~35mmで実施する。当該試験は、室温下、試験パーツおよびオイルで開始する。直ちに、温度を15分間かけて50まで上昇させ、15分間保つ。次に、温度を15分間かけて100まで急上昇させ、45分間保つ。3回目に温度を15分間かけて150まで上昇させた後、最後に、150で15分間保つ。当該試験の合計時間は、2時間である。当該試験終了時、Leica Stereo Zoom（登録商標）立体顕微鏡およびMitutoyo 164シリーズDigimatic Headを使って、6mm球の磨耗痕直径を測定する。

【0056】

（実施例1）

1-（2-ベンゾチアゾイルチオ）-2-デカノール

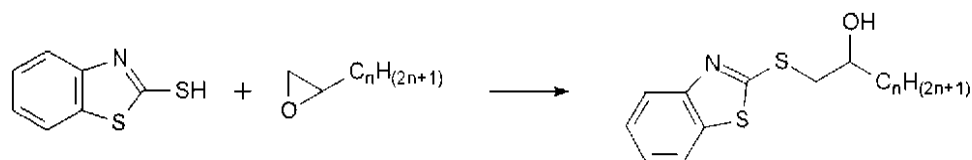
10

20

30

40

【化 20】



100 ml の四つ口フラスコ（攪拌機、冷却器、熱電対プローブおよびジョウゴ装備）に、1, 2 - エポキシデカン 15.0 g（Sigma - Aldrich から入手、95 %）を仕込んだ。当該エポキシドを、攪拌しながら 110 °C まで加熱した。メルカプトベンゾチアゾール 15.8 g（Crompton）を、30 分間かけて添加した。反応物を、110 °C で 60 分間攪拌し、室温まで冷却した。当該反応物をヘキサン中に取り込み、水酸化ナトリウム水溶液で抽出した。トルエンおよび希酢酸を添加し、混合物を分離させた。有機相を硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過後、ロータリーエバポレーションで溶媒を除去し、淡黄色の液体 24.7 g を得た。

【0057】

（実施例 2）

1 - (2 - ベンゾチアゾイルチオ) - 2 - ドデカノール

100 ml の四つ口フラスコ（攪拌機、冷却器、熱電対プローブおよびジョウゴ装備）に、1, 2 - エポキシドデカン 18.4 g（95 %）を仕込んだ。当該エポキシドを、攪拌しながら 110 °C まで加熱した。メルカプトベンゾチアゾール 16.7 g（Crompton）を、30 分間かけて添加した。反応物を、110 °C で 60 分間攪拌し、冷却した。

【0058】

オレンジ色の液体生成物をヘキサン 30 g に溶解し、攪拌した。沈殿が生じ、これを、濾過によって除去した。反応混合物は、一晩放置すると、混濁した。当該反応混合物に 2 回目の濾過を行い、ロータリーエバポレーションでヘキサンを除去し、コハク色の液体 29.5 g を得た。

【0059】

（実施例 3）

1 - (2 - ベンゾチアゾイルチオ) - 2 - テトラデカノール

100 ml の四つ口フラスコ（攪拌機、冷却器、熱電対プローブおよびジョウゴ装備）に、1, 2 - エポキシテトラデカン 25.2 g（Sigma - Aldrich から入手、85 %）を仕込んだ。当該エポキシドを、攪拌しながら 110 °C まで加熱した。メルカプトベンゾチアゾール 16.7 g（Crompton）を、30 分間かけて添加した。反応物を、110 °C で 30 分間攪拌し、3 日間室温での放置により固化する粘性黄色液体 40.9 g を得た。

【0060】

（実施例 4）

1 - (2 - ベンゾチアゾイルチオ) - 2 - ヘキサデカノール

100 ml の四つ口フラスコ（攪拌機、冷却器、熱電対プローブおよびジョウゴ装備）に、1, 2 - エポキシヘキサデカン 28.2 g（Sigma - Aldrich から入手、85 %）を仕込んだ。当該エポキシドを、攪拌しながら 110 °C まで加熱した。メルカプトベンゾチアゾール 16.7 g（Crompton）を、30 分間かけて添加した。反応物を、110 °C で 30 分間攪拌し、冷却時固化する粘性黄色液体 44.1 g を得た。

【0061】

（実施例 5）

1 - (2 - ベンゾチアゾイルチオ) - 2 - オクタカノール

100 ml の四つ口フラスコ（攪拌機、冷却器、熱電対プローブおよびジョウゴ装備）

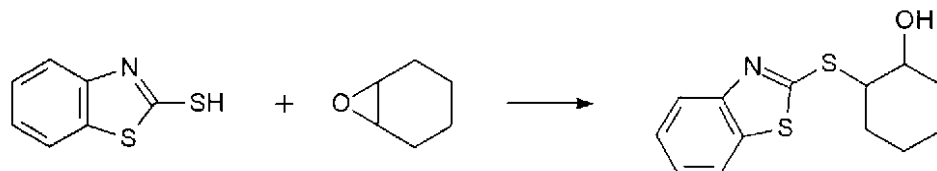
に、1,2-エポキシオクタデカン 25.0 g (Sigma-Aldrich から入手、85%) を仕込んだ。当該エポキシドを、攪拌しながら 110 °C まで加熱した。メルカプトベンゾチアゾール 13.3 g (Crompton) を、30 分間かけて添加した。反応物を、30 分間攪拌し、冷却時固化する粘性黄色液体 37.5 g を得た。

【0062】

(実施例 6)

2-(2-ベンゾチアゾイルチオ)-シクロヘキサノール

【化 21】



10

500 ml の四つ口フラスコ (攪拌機、冷却器、熱電対プローブおよびジョウゴ装備) に、シクロヘキセンオキサイド 98.2 g を仕込んだ。当該エポキシドを、攪拌しながら 110 °C まで加熱した。メルカプトベンゾチアゾール (167.3 g) を約 45 分間かけて添加した。添加は、反応温度を 119 °C よりも低く保つ速度で行った。次に、反応物を 110 °C で 60 分間攪拌した後、室温まで冷却した。収量、赤色液体 255.5 g。

20

【0063】

(実施例 7)

2-(2-ベンゾチアゾイルチオ)-シクロヘキサノール

500 ml の四つ口フラスコ (攪拌機、冷却器、熱電対プローブおよびジョウゴ装備) に、シクロヘキセンオキサイド (Sigma-Aldrich から入手、98%) 98.2 g を仕込んだ。当該エポキシドを、攪拌しながら 110 °C まで加熱した。メルカプトベンゾチアゾール 167.3 g (Crompton) を約 45 分間かけて添加した。添加は、反応温度を 119 °C よりも低く保つ速度で行った。次に、反応物を 110 °C で 60 分間攪拌した後、室温まで冷却した。収量、赤色液体 255.5 g。

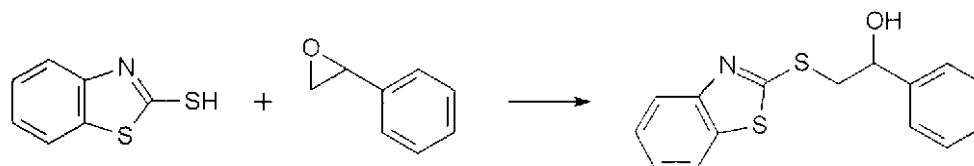
30

【0064】

(実施例 8)

- [(2-ベンゾチアゾイルチオ)メチル]-ベンゼンメタノール

【化 22】



40

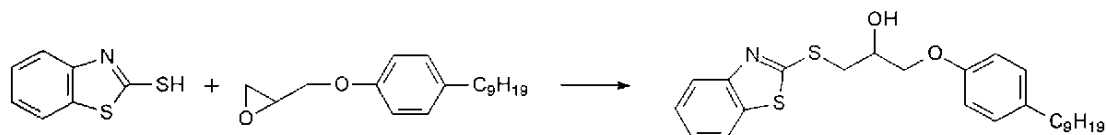
1000 ml の四つ口フラスコ (攪拌機、冷却器、熱電対プローブおよびジョウゴ装備) に、スチレンオキサイド (Sigma-Aldrich から入手、97%) 24.0 g を仕込んだ。当該エポキシドを、攪拌しながら 110 °C まで加熱した。メルカプトベンゾチアゾール 33.4 g (Crompton) を約 50 分間かけて添加した。添加は、反応温度を 120 °C よりも低く、一般には 115 °C よりも低く保つ速度で行った。次に、反応物を 105 °C で 60 分間攪拌した後、室温まで冷却した。収量、粘性褐色液体 55.3 g。

【0065】

(実施例 9)

50

1 - (2 - ベンゾイルチアゾイルチオ) - 3 - (4 - ノニルフェノキシ) - プロパン - 2 -
 - オール
 【化 2 3】



100 ml の三つ口フラスコ（攪拌機、窒素流入口、熱電対プローブ装備）に、グリシ
 ダル 4 - ノニルフェニルエーテル（Sigma - Aldrich から入手、工業用）22
 . 4 g およびメルカプトベンゾチアゾール 12 . 5 g（Crompton）を仕込んだ。
 混合物を攪拌しながら 105℃ まで加熱した。135℃ までの発熱後、反応物を冷却し、
 110℃ で約 80 分間維持した。生成物を室温まで冷却し、キシレンに取り込み、希水酸
 化ナトリウムで抽出し、水で 2 回洗浄した。溶媒をロータリーエバポレーションで除去し、
 粘性、透明、コハク色の液体を得た。

【0066】

（実施例 10）

エポキシ化タル油酸 2 - エチルヘキシルのメルカプトベンゾチアゾールとの反応生成物
 250 mL のフラスコに、Drapex（登録商標）4 . 4 エポキシ化タル油酸 2 - エ
 チルヘキシル 57 . 38 g（Crompton）を仕込んだ後、110℃ まで加熱した。
 メルカプトベンゾチアゾール 28 . 06 g を 1 ~ 2 g づつ 110 分間に亘って添加した。
 添加中、温度を 108 ~ 112℃ に保った。反応混合物を 110℃ でさらに 25 分間攪拌
 し、次に、キシレンに取り込み、添加用漏斗に移した。イソプロパノールを添加し、反応
 混合物を 50 mL の 0 . 4 % NaOH および 50 mL の水で抽出した。酢酸エチルを添加
 し、反応混合物を希 NaOH と、次に、水で 2 回抽出した。反応混合物を水で洗浄した。
 ロータリーエバポレーションで溶媒を除去し、粘性透明のコハク色液体 82 . 0 g を得た。

【0067】

（実施例 11）

エポキシ化タル油酸 2 - エチルヘキシルのメルカプトベンゾチアゾールとの反応生成物
 オーバーヘッドスターラー、冷却器、窒素流入口、熱電対および下部流出バルブを装備
 した 1 L 重合がまに Drapex 4 . 4 エポキシ化タル油酸 2 - エチルヘキシル 252 .
 1 g（Crompton）を仕込んだ後、攪拌しながら 110℃ まで加熱した。次に、メ
 ルカプトベンゾチアゾール 117 . 1 g を 35 分間かけてフラスコにゆっくりと添加した。
 次に、反応物を 110℃ で 1 時間攪拌した。その後、キシレンを添加した。次に、反応
 混合物を NaOH 水溶液で抽出し、70℃ の水で 2 回洗浄した。ロータリーエバポレーシ
 ョンで溶媒を除去し、粘性透明の濃コハク色液体 341 . 9 g を得た。

【0068】

（実施例 12）

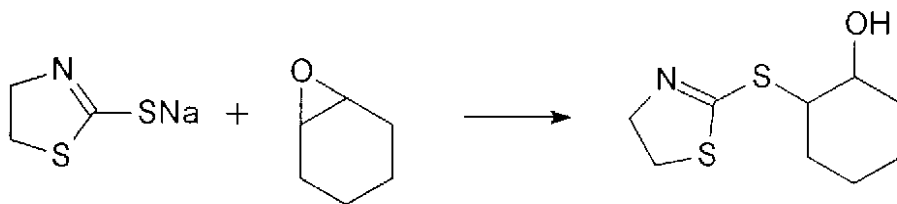
エポキシ化大豆油のメルカプトベンゾチアゾールとの反応生成物
 250 mL のフラスコに、エポキシ化大豆油 52 . 06 g（Crompton）を仕込
 んだ後、110℃ まで加熱した。メルカプトベンゾチアゾール 38 . 0 g を 1 ~ 2 g づつ
 120 分間をかけて添加した。添加中、温度を 108 ~ 112℃ に保った。反応混合物を
 110℃ でさらに 25 分間攪拌し、次に、キシレンに取り込み、添加用漏斗に移した。イ
 ソプロパノールおよび酢酸エチルを添加し、反応混合物を希 NaOH と、次に、水で、2
 回抽出した。ロータリーエバポレーションで溶媒を除去し、粘性透明のコハク色液体 86
 . 1 g を得た。

【0069】

(実施例 13)

2 - チアゾイルチオ - シクロヘキサノール

【化 24】



10

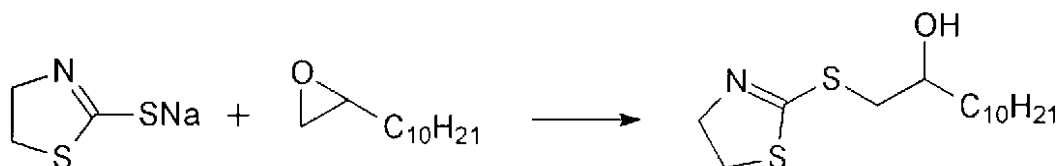
シクロヘキセンオキサイド (0.078 mol) を 22 の水/イソプロパノール中メルカプトチアゾリンナトリウム 0.076 mol に 1 時間かけて添加した。反応物を、36 で 1 時間攪拌した。生成物を酢酸エチルに取り込み、希酢酸で抽出した。当該生成物を水で洗浄した後、イソプロパノールを添加し、再度、生成物を水で洗浄した。生成物の混合物を硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過後、2 で保存した。生成物を白色結晶 (3.88 g、針状、mp 81 ~ 82.5) として単離した。

【0070】

(実施例 14)

1 - チアゾイルチオ - 2 - ドデカノール

【化 25】



20

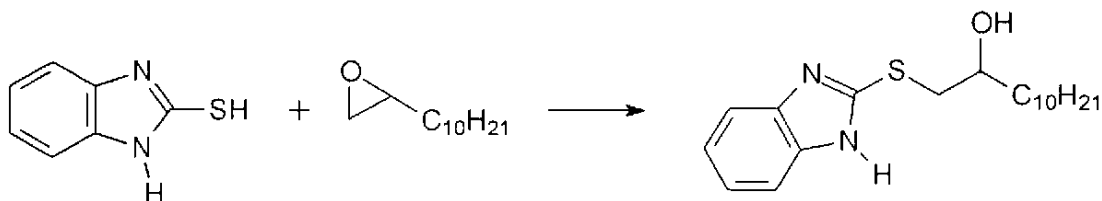
オーバーヘッドスターラー、窒素流入口および熱電対を装備した 100 mL の三口フラスコに、水酸化ナトリウム 2.19 g、水 32 mL、次に、メルカプトチアゾリン 6.38 g を仕込んだ。1, 2 - エポキシドデカン を、23 で、シリンジで、25 分間かけて添加した。反応物を 70 まで加熱し、イソプロパノール 30 mL を添加した。反応物を 65 で 30 分間攪拌した後、分液漏斗に移した。水相を除去した。対象材料をイソプロパノール、酢酸エチルおよびキシレンで希釈し、希酢酸で洗浄し、次に、水で 2 回洗浄した。ロータリーエバポレーションで溶媒を除去し、放置時に結晶化する透明オイル 16.1 g を得た。

【0071】

(実施例 15)

1 - ベンズイミダゾイルチオ - 2 - ドデカノール

【化 26】



30

40

オーバーヘッドスターラー、窒素流入口および熱電対を装備した 100 mL の三口フラスコに、水酸化ナトリウム 2.19 g、水 32 mL、次に、メルカプトチアゾリン 6.38 g を仕込んだ。1, 2 - エポキシドデカン を、23 で、シリンジで、25 分間かけて添加した。反応物を 70 まで加熱し、イソプロパノール 30 mL を添加した。反応物を 65 で 30 分間攪拌した後、分液漏斗に移した。水相を除去した。対象材料をイソプロパノール、酢酸エチルおよびキシレンで希釈し、希酢酸で洗浄し、次に、水で 2 回洗浄した。ロータリーエバポレーションで溶媒を除去し、放置時に結晶化する透明オイル 16.1 g を得た。

50

スコに、水酸化ナトリウム 1.52 g、水 15 mL、次に、イソプロパノール 15 mL を仕込んだ。メルカプトベンゾイミダゾール 5.42 g を添加した。生じた透明溶液を 4 まで冷却した。1,2-エポキシドデカン 7.5 mL を添加し、反応物を 4 ~ 6 で 30 分間攪拌した後、16 まで加温した。氷酢酸 2.2 mL を添加した。有機部分をキシレンおよび酢酸エチルに取り込み、水で 2 回洗浄した。ロータリーエバポレーターで溶媒を除去し、オイル 6.3 g を得た。当該オイルは、放置時、固化し、光沢のある白色フレークになった。

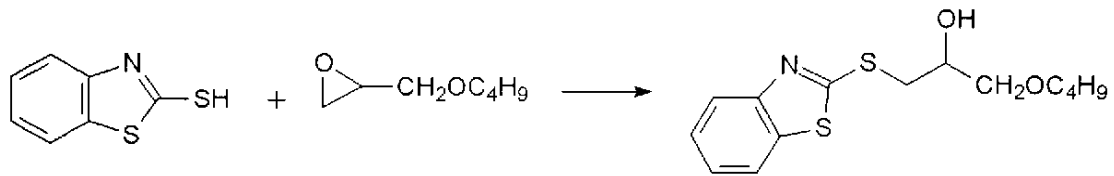
【0072】

(実施例 16)

1 - (2 - ベンゾチアゾイルチオ) - 3 - ブチオキシ - プロパン - 2 - オール

10

【化 27】



100 mL のフラスコに、メルカプトベンゾチアゾールナトリウム 25 重量% 溶液 46 g を仕込んだ。次に、ブチルグリシダルエーテルを、23 で、この溶液にゆっくりと添加した。その後、この混合物を 25 で 2.0 時間攪拌した。次に、当該反応混合物を酢酸で pH 9 とし、キシレン中に抽出した。次に、このキシレン溶液を、75 下、水で 2 回洗浄した。ロータリーエバポレーションで揮発性物質を除去し、黄色液体 15.7 g を得た。

20

【0073】

【表 2 - 1】

表 2 耐摩耗試験データ						
実施例番号	AW 化学名	四球		Cameron Plint		
		磨耗痕 平均値 (mm)	反復回数	平均球 磨耗痕 (mm)	平均平板 磨耗痕 深度 (μ m)	反復回数
A	ZDDP(1%)(比較対照)	0.481	49	0.424	1.79	43
B	耐摩耗性なし(比較対照)	0.794	40	0.754	15.54	52
1	1-(2-ベンゾチアゾイル チオ)-2-デカノール	0.422	2	0.746	1.692	2
2	1-(2-ベンゾチアゾイル チオ)-2-ドデカノール	0.415	2	0.845	1.970	2
3	1-(2-ベンゾチアゾイル チオ)-2-テトラデカノール	0.470	2	0.847	3.006	2
4	1-(2-ベンゾチアゾイル チオ)-2-ヘキサデカノール	0.513	3	0.828	1.651	2
5	1-(2-ベンゾチアゾイル チオ)-2-オクタデカノール	0.468	4	0.837	3.169	2
6	1-(2-ベンゾチアゾイル チオ)-2-シクロヘキサノール	0.401	2	0.439	2.904	2
7	1-(2-ベンゾチアゾイル チオ)-2-シクロヘキサノール	0.430	3	0.766	2.697	2
8	α -[(2-ベンゾチアゾ イルチオ)-メチル]-ベン ゼンメタノール	0.398	2			
9	1-(2-ベンゾチアゾイル チオ)-3-(4-ニルフェ ノキシ)-プロパン-2-オ ール	0.388	2	0.777	6.428	2
10	エポキシ化タル油酸 2- エチルヘキシルのメル カプトベンゾチアゾール との反応生成物	0.376	2			
11	エポキシ化タル油酸 2- エチルヘキシルのメル カプトベンゾチアゾール との反応生成物	0.369	2	0.622	2.708	2
12	エポキシ化大豆油のメル カプトベンゾチアゾール との反応生成物	0.375	2			
13	2-チアゾイルチオ-シク ロヘキサノール	0.448	2			

10

20

30

40

【表 2 - 2】

14	1-チアゾイルチオ-2-ド デカノール	0.424	2			
15	1-ベンズイミダゾイル -2-ドデカノール	0.609	3			
16	1-(2-ベンゾチアゾイル チオ)-3-ブトキシ-プロ パン-2-オール	0.562	2			

10

【 0 0 7 4 】

本発明を基礎付ける原理から逸脱することなく実施可能な多くの変更および修正を考慮して、本発明に与えられた保護範囲の理解のために、添付された特許請求の範囲を参照されたい。

フロントページの続き

(72)発明者 ローランド、ロバート、ジー．

アメリカ合衆国、コネティカット、ウッドリッジ、 ニュートン ロード 183

(72)発明者 アボット、ロナルド、ディー．

アメリカ合衆国、コネティカット、ニューハートフォード、 リトル ブルック ロード 40

審査官 坂井 哲也

(56)参考文献 特開2002-105476(JP, A)

特開昭61-031494(JP, A)

特開平11-124374(JP, A)

DI NUNNO L, TETRAHEDRON ASYMMETRY, 1999年, V10 N10, P1913-1926

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10M 101/00-177/00