

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4939692号
(P4939692)

(45) 発行日 平成24年5月30日(2012.5.30)

(24) 登録日 平成24年3月2日(2012.3.2)

(51) Int.Cl.	F 1
C 1 OM 169/04	(2006.01) C 1 OM 169/04
C 1 OM 135/14	(2006.01) C 1 OM 135/14
C 1 OM 135/18	(2006.01) C 1 OM 135/18
C 1 OM 137/10	(2006.01) C 1 OM 137/10
C 1 ON 10/12	(2006.01) C 1 ON 10:12

請求項の数 14 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-90633 (P2001-90633)
(22) 出願日	平成13年3月27日 (2001.3.27)
(65) 公開番号	特開2001-279288 (P2001-279288A)
(43) 公開日	平成13年10月10日 (2001.10.10)
審査請求日	平成19年11月7日 (2007.11.7)
(31) 優先権主張番号	00201137:7
(32) 優先日	平成12年3月29日 (2000.3.29)
(33) 優先権主張国	欧洲特許庁 (EP)

(73) 特許権者	500010875 インフィニューム インターナショナル リミテッド イギリス オックスフォードシャー オー エックス 13 6 ビービー アービングド ン ミルトン ヒル ピーオーボックス 1
(74) 代理人	100059959 弁理士 中村 稔
(74) 代理人	100067013 弁理士 大塚 文昭
(74) 代理人	100082005 弁理士 熊倉 賢男
(74) 代理人	100065189 弁理士 宍戸 嘉一

最終頁に続く

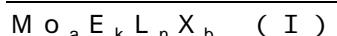
(54) 【発明の名称】潤滑剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多割合の潤滑粘度を有する油、並びに、少量の添加剤としての、多核のモリブデンコア及びそれらに結合した、化合物を油溶性又は油分散性にすることが可能な 1 又はそれよりも多くのモノアニオン性リガンドを含む少なくとも 1 種の化合物を含む又は混合することにより製造された潤滑油組成物であって、コア中のモリブデン原子数のリガンド数に対する比が 1 : 1 より大きく、

化合物が以下の一般式 (I) により表される組成物：



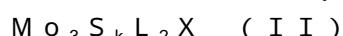
(式中、 E は、 O 、 S 又は Se 又はそれらの組み合せを表し； L は、 化合物に油溶性又は油分散性を付与するモノアニオン性リガンドを表し； X は、 上記 L 以外の、 化合物に電気的中性を付与する、 コアに結合したアニオンを表し； a は、 2 、 3 又は 4 であり； k は、 少なくとも 4 であり； n は、 a より小さい整数であり； かつ b は、 X との組み合せで、 化合物に電気的中性を付与する整数である)。

【請求項 2】

E が O 又は S 又はそれらの組み合せを表し、 かつ / 又は a が 2 又は 3 である請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】

化合物が以下の一般式 (II) により表される請求項 2 記載の組成物：



10

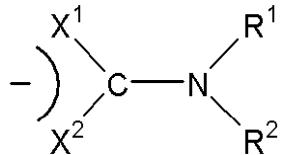
20

(式中、Lは請求項1に記載したものであり、kは4又は7であり、かつ、Xは二価のアニオンを表す)。

【請求項4】

Lを含む前記リガンドが、以下の式：

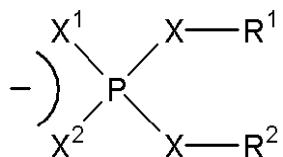
【化1】



10

又は

【化2】



及びそれらの混合物、及びそれらのペルチオ誘導体(式中、X、X¹、X²及びYは、独立して、酸素及び硫黄からなる群から選ばれ、R¹及びR²は、独立して、ヒドロカルビル基を表す)により表される請求項1～3のいずれか1項に記載の組成物。

20

【請求項5】

前記リガンドがジアルキルジチオホスフェート又はジアルキルジチオカルバメートリガンドである請求項4記載の組成物。

【請求項6】

化合物からのモリブデンの質量が、組成物の質量を基準として少なくとも1ppmである請求項1～5のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項7】

全リガンド中における全炭素原子数が少なくとも21である請求項1～6のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項8】

30

潤滑粘度を有する油が硫黄を含まない請求項1～7のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項9】

更に、少なくとも1種の酸化防止添加剤を含む又は混合することにより製造された請求項1～8のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項10】

更に、1又はそれより多くの分散剤、洗剤、流動点降下剤、粘度改良剤、界面活性剤及び耐摩耗剤を含む又は混合することにより製造された請求項1～9のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項11】

潤滑粘度を有する油とブレンドするための添加剤濃縮物であって、疎水性キャリヤー及び、濃縮物の質量を基準として1～200,000質量ppmの、請求項1～7のいずれか1項に記載された添加剤のモリブデンを含む又は混合することにより製造された該濃縮物。

40

【請求項12】

更に、少なくとも1種の酸化防止添加剤を含み又は混合することにより製造され、それにより、濃縮物の質量を基準として1～90質量%の添加剤を含む請求項1～11記載の添加剤濃縮物。

【請求項13】

内燃エンジンを潤滑化する方法であって、エンジンを作動させ、かつ、エンジンを請求項1～10のいずれか1項に記載の潤滑油組成物で潤滑化することを含む該方法。

【請求項14】

50

潤滑油組成物の 1 又はそれより多くの潤滑特性を強化するための請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の添加剤の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、潤滑油組成物及びそのための、金属コア化合物、具体的には多核のモリブデンコア化合物を含有する濃縮物に関する。

【0002】

【従来の技術】

数種の油溶性又は油分散性の金属コア化合物、即ち、1 又はそれより多くのリガンドに結合した金属コアを有する化合物は、潤滑油組成物（又は潤滑剤）の特性及び性能を改善するための該組成物用添加剤（又は添加剤成分）として知られている。リガンドが、化合物に油溶性を付与する。例えば、数種の油溶性モリブデン - 及び硫黄 - 含有化合物が、潤滑剤添加剤として提案され研究されている。US-A-2,951,040、US-A-3,419,589、US-A-3,840,463、US-A-4,966,719、US-A-4,995,996及びUS-A-4,978,464は、モリブデン - 及び硫黄 - 含有化合物を記載する特許明細書の代表例である。10

【0003】

当該技術分野において記載された潤滑剤添加剤として有用なモリブデン化合物は、主には、二核のモリブデン化合物であり、酸化状態 Mo (V) により特徴付けられる。例えば、US-A-5,627,146を参照されたい。また、国際特許出願No. PCT IB97/01656をベースとするEP-A-0 960 178は、潤滑剤添加剤としての三核のモリブデン化合物（即ち、異なる酸化状態（Mo (IV)））により特徴付けられる）の使用を記載する。20

そのような二核のモリブデン化合物は、式 $Mo_2O_xS_yL_2$ により例示することができ、また、そのような三核のモリブデン化合物は、式 $Mo_3S_kL_4$ により例示することができ、ここで、 $x + y = 4$ であり、 k は、少なくとも 4 であり、かつ、 L は、化合物に油溶性又は油分散性を付与するためのモノアニオン性リガンドを表し、典型例は、ジチオカルバメートであり、“dtc”と称されることが多い。

上記で例示した化合物は、Mo : リガンド (L) のモル比がそれぞれ 1 : 1 及び 3 : 4 であり、即ち、Mo のモル数は、リガンド L のモル数を決して越えない。Mo は化合物の活性部分であるので、その割合をリガンド L と比較して上昇させて、化合物を製造する際の原料コストを低減することが望まれるであろう。当該技術分野においては、そうするのが有益であるが、そのような業績は記載されていない。30

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明により、上記課題を解決し、Mo 含量が、その溶解性又は分散性を付与するリガンドの含量を越える多核 Mo コアを有する油溶性又は油分散性化合物を提供する。

【0005】

【課題を解決するための手段】

発明の概要

第 1 の態様において、本発明は、多割合の潤滑粘度を有する油、並びに、少量の添加剤としての、二又は三核等の多核のモリブデンコア及びそれらに結合した、化合物を油溶性又は油分散性にすることが可能な 1 又はそれより多くのモノアニオン性リガンドを含む少なくとも 1 種の化合物を含む又は混合することにより製造された潤滑油組成物であって、コア中のモリブデン原子数のリガンド数に対する比が 1 : 1 より大きく、例えば 3 : 2 又はそれより大きい該組成物である。化合物は、組成物の質量を基準として、Mo 原子として表される Mo を少なくとも 1 質量 ppm、例えば 1 ~ 2000 質量 ppm、例えば 5 ~ 1000 質量 ppm、好ましくは 20 ~ 1000 質量 ppm 提供し得る。40

好ましくは、1つより多くの Mo 原子を含む Mo クラスター-コアとしてのモリブデンコアは、二核又は三核のものである。それは、全体的に又は部分的に硫黄からなる非金属原子を含んでいてもよい。好ましくは、それは、三核のモリブデン及び硫黄からなる。例えば50

、リガンドは、2つの硫黄原子を介してコアに結合した、二座リガンドであってもよい。

【0006】

本発明の第1の態様の潤滑油組成物は、優秀な耐摩耗特性、酸化防止特性及び摩擦低減特性を有し；また、それは、商業的な潤滑油組成物を配合する際に使用される他の添加剤と適合性であり得、かつ、容易に入手可能な出発物質から製造することができる。

第2の態様において、本発明は、潤滑粘度を有する油とブレンドするための添加剤濃縮物であって、疎水性キャリヤー及び、濃縮物の質量を基準として1～200,000質量ppm、例えば50～150,000質量ppm、例えば50～100,000質量ppmの、本発明の第1の態様において記載した添加剤の、Mo原子として表されるMoを含む又は混合することにより製造された該濃縮物である。 10

第3の態様において、本発明は、内燃エンジンを潤滑化する方法であって、エンジンを作動させ、かつ、エンジンを本発明の第1の態様の潤滑油組成物で潤滑化することを含む該方法である。

第4の態様において、本発明は、潤滑油組成物の1又はそれより多くの潤滑油特性を強化するための本発明の第1の態様で記載した添加剤の使用である。

第5の態様において、本発明は、本発明の第1の態様で記載した添加剤と潤滑粘度を有する油又は疎水性キャリヤーとを混合することを含む、潤滑油組成物又は添加剤濃縮物を製造する方法である。

【0007】

本件明細書において、 20

“含む”又は同族語は、記載の特徴、整数、工程又は成分の存在を特定するために用いられるが、1又はそれより多くの他の特徴、整数、工程、成分又はそれらの群の追加の存在を排除するものでなく、

“多割合”は、組成物の50質量%を越えることを意味し、

“少量”は、組成物の50質量%未満を意味し、これは、記載の添加剤及び組成物中に存在する全添加剤の合計質量%の両方に関連して、添加剤の活性成分として計算され、

本発明は、また、本質的及び慣習的及び最適に、配合、貯蔵又は使用条件下での、組成物又は濃縮物の種々の添加剤成分間の反応の結果として得られた又は得られる可能性のある生成物を提供し、 30

本件明細書において使用する“油溶性”又は“分散性”は、必ずしも、化合物又は添加剤が、全ての割合で油中に溶解性、分散性、混和性、又は懸濁され得ることを示す訳ではない。しかしながら、これらは、それらが、例えば、油が使用される環境においてそれらの意図される効果を奏するのに十分な程度で油に溶解性又は安定分散性であることを意味する。更に、所望なら、他の添加剤の更なる導入により、特定の添加剤の濃度をより高いものとしてもよい。

【0008】

発明の詳細な記載

・潤滑組成物の油

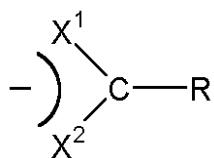
この油は、植物油、動物油、鉱油又は合成油から選ぶことができる。この油は、軽質蒸留鉱油から重質潤滑油（例えば、ガスエンジン油、鉱物潤滑油、自動車油及びヘビーデューティディーゼル油等）の粘度範囲であってもよい。油は、未精製であっても、精製されたものであっても、また再精製されたものであってもよい。油は、使用済み油であってもよい。 40

リガンドLを含むリガンドは、独立して、

- X - R

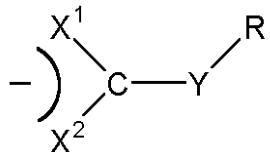
【0009】

【化3】



【0010】

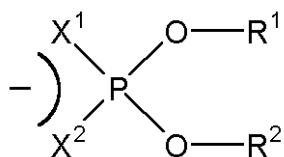
【化4】



10

【0011】

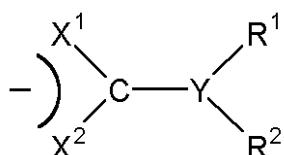
【化5】



【0012】

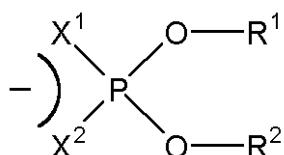
20

【化6】



【0013】

【化7】



30

【0014】

及びそれらの混合物、及びそれらのペルチオ(perthio)誘導体からなる群から選ばれてもよく、ここで、X、X¹、X²及びYは、独立して、酸素及び硫黄からなる群から選ばれ、R¹、R²及びRは、独立して、H及び有機基からなる群から選ばれ、同一であっても異なっていてもよい。好ましくは、有機基は、アルキル等(リガンドの残部に結合した炭素原子が、第1級、第2級又は第3級であるもの)のヒドロカルビル基、アリール、置換アリール及びエーテル基である。より好ましくは、全リガンドが同一のものである。

40

【0015】

重要なことには、リガンドの有機基は、化合物を油に溶解性又は分散性にするのに十分な数の炭素原子を有する。化合物の油溶性又は分散性は、リガンドにおける炭素原子数に影響し得る。好ましくは、選ばれたリガンド源は、化合物を油に溶解性又は分散性にするのに十分な数の炭素原子を有する。本発明の化合物において、化合物のリガンドの全有機基の間に存在する全炭素原子数は、典型的には、少なくとも21であり、例えば、21~800であり、例えば、少なくとも25、少なくとも30又は少なくとも35である。各アルキル基における炭素原子数は、一般には1~100であり、好ましくは1~40であり及びより好ましくは3~20である。好ましいリガンドとしては、ジアルキルジチオホスフェート("ddp")、キサンテート、チオキサンテート、ジアルキルホスフェート、

50

ジアルキルジチオカルバメート（“d t c”）及びカルボキシレートが挙げられ、これらのうち、d t cがより好ましい。

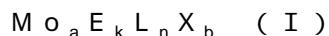
【0016】

用語“ヒドロカルビル”は、リガンドの残部に直接結合した炭素原子を有する置換基、及び本発明の文脈内の特性にある主なヒドロカルビルであるものを示す。そのような置換基としては、次のものが挙げられる：（1）炭化水素置換基、即ち、脂肪族（例えばアルキル又はアルケニル）、脂環式（例えばシクロアルキル又はシクロアルケニル）の置換基、芳香族-、脂肪族-及び脂環式-置換された芳香核、及び環状置換基（環がリガンドの他の部分を介して完成されている）（即ち、示した2つの置換基は共に脂環基を形成する）；（2）置換された炭化水素置換基、即ち、本発明の文脈において、置換基の主なヒドロカルビル特性を変えない非炭化水素基を含有するもの。当該技術分野における当業者は、適切な基（例えばハロ（特にクロロ及びフルオロ）、アミノ、アルコキシ、メルカプト、アルキルメルカプト、ニトロ、ニトロソ及びスルホニル等）；（3）ヘテロ置換基、即ち、本発明の文脈内の特性にある主に炭化水素であるが、炭素原子からなる別の鎖又は環に存在する炭素以外の原子を含む置換基に気づくであろう。

10

【0017】

化合物は、例えば、以下の一般式（I）を有していてもよい：



（式中、Eは、O、S又はSe又はそれらの組み合せを表し、

20

Lは、化合物に油溶性又は油分散性を付与するモノアニオン性リガンドを表し；

Xは、化合物に電気的中性を付与する、上記コアに結合したアニオンを表し；

aは、2、3又は4であり；

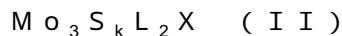
kは、少なくとも4で、例えば4～10の範囲内で、例えば4～7で、好ましくは4又は7であり；

nは、aより小さい整数であり；かつ

bは、Xとの組み合せで、化合物に電気的中性を付与する整数である）。

式（I）の化合物の好ましい実施態様は、EがO又はS又はそれらの組み合せを表し、かつ/又はaが2又は3であるものである。

より好ましい実施態様は、以下の一般式（II）の化合物である：



30

（式中、kは4又は7であり、Xは、ジスルフィドイオンなどの二価のアニオンを表す）。

【0018】

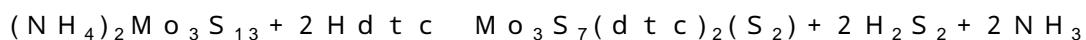
対象化合物は、極性媒体中において、反応体モリブデン化合物又はリガンドのいずれも誘導体化されない対象化合物のものに相当する化学量論比で、三核モリブデンコア等の多核モリブデンコアを含む反応体モリブデン化合物及びジチオカルバメート等のリガンドLを反応させることにより製造することができる。

極性媒体は、例えば、メタノール等の液体アルカノール、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、トルエン又は水を含んでいてもよく；反応体モリブデン化合物は、例えば、 $[M_{\text{O}_3}S_{13}]^{2-}$ イオンを含んでいてもよく；Lは、例えば、ジヒドロカルビル-、好ましくはジアルキル-、置換ジチオカルバメートであってもよい。適切には、上記反応は、高温度で行う。

40

“化学量論比”は、反応を表すために記載され得る化学反応式に従った厳格な化学量論を意味又は要求しないが、生成物において、M oがリガンドL（モル：モル）より多くなることを確実なものとするような反応式の化学量論に十分近いものである。

例として、対象化合物である $M_{\text{O}_3}S_7(dtc)_2(S_2)$ の合成は、以下に示す反応式に従ったd t cの計算量で進行する。



【0019】

組成物及び濃縮物

50

本発明の潤滑油組成物は、潤滑粘度を有する油に、有効な少量の少なくとも1つの化合物、及び、必要な場合には、後述するような1又はそれより多くの補助添加剤の混合物を添加することにより製造することができる。この製造は、化合物を油に直接添加することにより、又は化合物を適切なキャリヤー流体に混合して、油溶性又は分散性を達成し、混合物を潤滑油に添加することにより達成することができる。補助添加剤は、当該技術分野における当業者に公知の方法により、化合物の添加の前、それと同時又はその後に行うことができる。

所望なら、適切な疎水性の、典型的には炭化水素、キャリヤー流体における、化合物及び補助添加剤の濃縮物は、それらの使用前の取り扱い手段の都合がよい。潤滑粘度を有する油、例えば、上述したようなもの、及び脂肪族、ナフテン系及び芳香族炭化水素は、濃縮物のための適切なキャリヤーの例である。これらの濃縮物は、濃縮物の質量を基準として1～90質量%の添加剤を含んでいてもよく；好ましくは1～50質量%、より好ましくは20～70質量%である。

本件明細書に記載のタイプ及び量の少なくとも1つの化合物及び任意の補助添加剤を含有する潤滑粘度を有する油を混合（又はブレンド）することにより製造した潤滑油組成物を使用して、特にはスパーク点火又は圧縮点火エンジン等の内燃エンジンの機械的エンジン部分を、それらのクランクケース内に潤滑油を添加することにより潤滑化することができる。

【0020】

補助添加剤

他の潤滑剤添加剤を、本発明の組成物中にブレンドするために用いてもよい。これらのものとして、分散剤、洗剤、例えば、単一の又は混合金属洗剤系、流動点降下剤、粘度改良剤、酸化防止剤、界面活性剤、耐摩耗剤及び摩擦低減剤が挙げられる。これらは、当該技術分野において公知の割合で組み合せることができる。例えば、ジアルキルジチオリン酸亜鉛（ZDDP）等のリン及び／又は硫黄化合物を含有する添加剤を、本発明の化合物を用いて製造及び使用することができる。しかしながら、本発明の化合物は、リン及び／又は硫黄、即ち、化合物自体に含有されるリン又は硫黄以外の（即ちそれを除く）リン及び／又は硫黄を含まないか実質的に含まない潤滑油組成物中において使用した時に、効果的であり、又は改良された特性を有する。リン及び／又は硫黄を実質的に含まない潤滑油組成物は、リン及び／又は硫黄の量が、潤滑粘度を有する基油中に本来的に存在する量以下のものである。

特に注目すべきことは、化合物との組み合せでの酸化防止剤の使用である。

適切な酸化防止剤の例は、銅含有酸化防止剤、硫黄含有酸化防止剤、芳香族アミン含有酸化防止剤及びフェノール系酸化防止剤から選ばれる。

【0021】

適切な銅含有酸化防止剤の例としては、EP-B-24 146、EP-A-280 579及びEP-A-280 580に記載された油溶性の銅化合物が挙げられる。従って、例えば、銅は、合成又は天然カルボン酸の油溶性銅塩として油にブレンドすることができる。適切な銅塩が誘導され得るカルボン酸の例としては、C₂₋₁₈カルボン酸（例えば、酢酸、及びステアリン酸及びパルミチン酸等の脂肪酸）、不飽和酸（例えば、オレイン酸）、分枝カルボン酸（例えば、分子量200～500のナフテン酸、ネオデカン酸及び2-エチルヘキサン酸）、及びアルキル-又はアルケニル-置換ジカルボン酸（例えば、オクタデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸及びポリイソブチニルコハク酸等のポリアルケニル置換コハク酸）が挙げられる。いくつかのケースにおいては、適切な化合物は、酸無水物から、例えば置換コハク酸無水物から誘導することができる。銅酸化防止剤は、例えば、ジチオカルバミン酸銅又はジチオリン酸銅であってもよい。他の銅-及び硫黄-含有酸化防止剤化合物、例えば、銅のメルカプチド、キサンテート及びチオキサンテートは、また、銅のスルホネット、フェナート（場合により置換されていてもよい）及びアセチルアセトネットとして、本発明での使用に適するものである。本発明で使用可能な他の銅化合物は、過塩基性銅化合物である。そのような化合物の例、及びそれらの製造方法の例は、US-A-4,664,822及びEP-A-0 425 3

10

20

30

40

50

67に記載されている。銅化合物は、第1銅(cuprous)又は第2銅(cupric)形態であってもよい。

【0022】

適切な芳香族アミン含有酸化防止剤の例は、少なくとも1つのアミン窒素原子に直接結合した少なくとも1つの芳香基を有する芳香族アミンである。第2級芳香族アミン、特に、同一のアミン窒素原子に結合した2つの芳香基を有するものが好ましいが、他の芳香族アミンの使用を排除する訳ではない。アミンは、1又はそれより多くの芳香基、例えば、少なくとも2つの芳香基を含んでいてもよい。2つの芳香基が存在する場合、両方が、同一のアミン窒素原子に直接結合しているのが好ましい。2つの芳香基が共有結合により又は原子又は基(例えば、酸素又は硫黄原子、又は-CO-、-SO₂-又はアルキレン基)により結合されている化合物を使用してもよい。好ましくは芳香族炭化水素環である芳香環は、未置換のものであっても、又は、アルキル、シクロアルキル、アルコキシ、アリールオキシ、アシル、アシルアミノ、ヒドロキシ及びニトロ基から選ばれた1又はそれより多くの置換基により置換されたものであってもよい。アルキル置換芳香族炭化水素環を含有するアミンが好ましく、特には、2つのアルキル置換フェニル基を含有するものが好ましい。本発明における使用に好ましいN-アリールアミンは、ナフチルアミン及び、特に、アルキル置換ジフェニルアミンを含むジフェニルアミン(アルキル基は同一であっても異なっていてもよく、1~28個の炭素原子を有する)である。他の窒素含有酸化防止剤、例えば、フェノチアジンタイプの化合物を、また、本発明において使用することもできる。10

【0023】

フェノール系酸化防止剤の例としては、(a)立体障害第3級アルキル化一価フェノール、例えばUS-A-2,944,086; US-A-3,043,775; 及びUS-A-3,211,652により詳細に記載されたもの; 及び(b)メチレン架橋第3級アルキルポリフェノール、例えば4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)及び2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-(1,1,2-トリメチルブロピル)フェノール)、及び(a)及び(b)の混合物、例えばEP-B-0456925により詳細に記載されたものが挙げられる。

硫黄含有酸化防止剤(化合物)の例は、好ましくはC₅-₁₂アルキル側鎖を有するアルキルフェノールチオエステルのアルカリ土類金属塩、カルシウムのノニルフェノールスルフィド、無灰の油溶性フェナート及び硫化フェナート、ホスホ硫化又は硫化炭化水素、リンエステル及び他の硫黄含有モリブデン含有化合物である。硫黄含有酸化防止剤の他の例は、ジヒドロカルビルジチオホスフェート又はジヒドロカルビルジヒドロカルバメート化合物の金属塩であり、その中ににおいて、金属は、Zn、Mn、Ni、Al、1族金属又は2族金属から選ばれる。他の硫黄含有化合物としては、EP-A-699 759に記載されたもの、例えば、油、脂肪又はポリオレフィンのスルフィドで、その中ににおいて、2又はそれより多くの硫黄原子を有する硫黄基が分子構造物中において隣接しあつ共に結合している。例としては、硫化鯨油、硫化ビネン油、硫化大豆油、硫化ポリオレフィン、硫化工ステル、ジアルキルジスルフィド、ジアルキルポリスルフィド、ジベンジルジスルフィド、ジ-tert-ブチルジスルフィド、ポリオレフィンポリスルフィド、チアジアゾールタイプ化合物、例えば、ビス-アルキルポリスルフィドチアジアゾール、及び硫化フェノールが挙げられる。30

【0024】

好ましい酸化防止剤は、銅含有酸化防止剤、ジフェニルアミンを含む芳香族アミン含有化合物、及び、ジフェニルアミンに匹敵する効果を有するこれらの誘導体、及びこれらの混合物である。銅含有酸化防止剤の例としては、銅のポリイソブチレンコハク酸無水物("銅PIBSA")及びオレイン酸銅が挙げられ、また、ジフェニルアミンとしては、ジフェニルアミンの効果的な誘導体の全てが含まれる。

本発明の潤滑油組成物は、少量の少なくとも1種の酸化防止剤及び少なくとも1種の油溶性又は油分散性化合物を含んでいてもよい。組成物は、化合物、本件明細書に記載のタイプの酸化防止剤、潤滑油及び/又は本件明細書に記載の他の添加剤の混合物を含んでいてもよく、及び/又はその混合の結果として生じる中間体及び反応生成物の混合物を含んで4050

いてもよい。組み合せにおいて、酸化防止剤及び化合物は、少ない効果的な量で存在して、油中における潤滑性能、特に摩擦低減性、摩擦低減保持、酸化防止性及び/又は耐摩耗特性を強化する。

【0025】

【実施例】

本発明は、以下の実施例を参照することにより一層十分に理解されるであろう。

実施例1：Mo₃S₇（オクチル₂d t c）₂（S₂）の製造

メタノール（50 mL）、ジオクチルアミン（0.66 mL、2.2 mmol）、及び二硫化炭素（0.13 mL、2.2 mmol）を、250 mL 丸底フラスコ中において窒素雰囲気下で組み合せ、2時間攪拌した。 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13}$ （750 mg、1 mmol）を添加し、混合物を一晩加熱し還流させた。赤色固体を含む混合物を加熱から取り除き、メタノールを赤色固体からデカントした。固体をメタノールで洗浄し、乾燥し、トルエン中に溶解し、かつ、ろ過した。トルエンを減圧蒸留により除去して、暗赤色のガラス状固体生成物を生じさせ、その元素分析は、Mo₃S₇（オクチル₂d t c）₂（S₂）に相当するものであった。

【0026】

実施例2：Mo₃S₇（ココ(coco)₂d t c）₂（S₂）

メタノール（50 mL）、ジココアミン（1.00 g、2.2 mmol）、及び二硫化炭素（0.13 mL、2.2 mmol）を、250 mL 丸底フラスコ中において窒素雰囲気下で組み合せ、2時間攪拌した。 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13}$ （750 mg、1 mmol）を溶液に添加した。混合物を一晩加熱し還流した。溶液を加熱から取り除き、メタノールを赤色固体からデカントした。固体をメタノールで洗浄し、乾燥した。生成物を、トルエン中に溶解し、ろ過した。トルエンを減圧蒸留により除去して、暗赤色のガラス状固体を生じさせた。

試験

実施例2の生成物を、以下のキャメロン - プリント試験(Cameron-Print test)に付した。それは、添加剤として、商業的な10W30潤滑油に添加して、元素Mo量を500質量ppmとした。混合物を80℃で30分間、強制的攪拌を伴って加熱して、添加剤を分散させた。未処理油及び添加剤含有油を、その後、キャメロン - プリント ボール - オン - プレート試験に付し、摩擦改善の測定をした。試験条件は次のものとした：

【0027】

荷重	120 N
ストローク	2.42 cm
温度	120°C
速度	8.3 Hz

試験時間は30分とし：最終摩擦係数を、試験の終了時に測定し、平均摩擦係数を、10及び30分の間の値の平均として記録した。得られた結果は次の通りである：

	最終摩擦係数	平均摩擦係数
未処理油	0.10	0.11
処理油	0.04	0.04

10

20

30

40

50

従って、実施例 1 の生成物での処理により、より摩擦が低減されて半分未満となることが分かった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
C 10 N 30/06 (2006.01)	C 10 N 30:06
C 10 N 30/10 (2006.01)	C 10 N 30:10
C 10 N 40/25 (2006.01)	C 10 N 40:25

(74)代理人 100096194
弁理士 竹内 英人

(74)代理人 100074228
弁理士 今城 俊夫

(74)代理人 100084009
弁理士 小川 信夫

(74)代理人 100082821
弁理士 村社 厚夫

(74)代理人 100086771
弁理士 西島 孝喜

(74)代理人 100084663
弁理士 箱田 篤

(72)発明者 ジョナサン マーティン マコナッキー
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 08822 フレミントン オールド クリントン ロード 123

(72)発明者 イアン アレクサンダー ウェストン ベル
イギリス オーエックス13 5エヌキュー オックスフォードシャー サウスムーア ファリン
ドン ロード ブレナム ウェイ 34

(72)発明者 アリストア ジェイムズ ブラウン
イギリス オーエックス11 0アールティ オックスフォード ディドコット チルトン オフ
サウス ロード チャーチ フーム コテージ 2

(72)発明者 エドワード アイラ スティーフェル
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 08807 ブリッジウォーター グレン イーグル ド
ライヴ 3

(72)発明者 アーネスティン ダブリュー ヒル
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 08854 ピスカタウェイ バーチヴィュー ドライヴ
240

審査官 中野 孝一

(56)参考文献 国際公開第98/026030 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10M129/26、
C10M135/14、
C10M137/10、
C10M169/04