

(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2007-146090

(P2007-146090A)

(43) 公開日 平成19年6月14日(2007.6.14)

(51) Int.C1.	F 1	テーマコード (参考)
C 1 OM 129/76	(2006.01)	C 1 OM 129/76
C 1 OM 169/04	(2006.01)	C 1 OM 169/04
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 OM 137/12	(2006.01)	C 1 OM 137/12

審査請求 未請求 請求項の数 18 O L 外国語出願 (全 43 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-347002 (P2005-347002)	(71) 出願人	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
(22) 出願日	平成17年11月1日 (2005.11.1)	(74) 代理人	100082005 弁理士 熊倉 穎男
(31) 優先権主張番号	04256742.0	(74) 代理人	100084009 弁理士 小川 信夫
(32) 優先日	平成16年11月1日 (2004.11.1)	(74) 代理人	100084663 弁理士 箱田 篤
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100093300 弁理士 浅井 賢治
(31) 優先権主張番号	0508820.8		
(32) 優先日	平成17年4月29日 (2005.4.29)		
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】潤滑組成物

(57) 【要約】

【課題】ピストンエンジンの運転の際に消費される燃料の量を低減すること。

【解決手段】(A) 潤滑粘性油；

(B) エステル添加剤成分としての、グリセロールと12～30個の炭素原子及び0～3個の炭素-炭素二重結合を含むカルボン酸との1又はそれより多くのエステルであって、成分の50質量%未満が、1又はそれより多くのモノエステルであるもの；及び

(C) 更なる添加剤成分としての、油溶性モリブデン化合物を含む組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 潤滑粘性油；
 (B) エステル添加剤成分としての、グリセロールと12～30個の炭素原子及び0～3個の炭素-炭素二重結合を含むカルボン酸との1又はそれより多くのエステルであって、成分の50質量%未満が、1又はそれより多くのモノエステルであるもの；及び
 (C) 更なる添加剤成分としての、油溶性モリブデン化合物を含む組成物。

【請求項 2】

エステル添加剤成分の45%又はそれ未満、好ましくは40質量%又はそれ未満、例えば30質量%又はそれ未満が、1又はそれより多くのモノエステルである請求項1に記載の組成物。

【請求項 3】

カルボン酸が、飽和又は不飽和のC₁₆₋₁₈脂肪酸、例えばオレイン酸である請求項1又は2に記載の組成物。

【請求項 4】

油溶性モリブデン化合物が、三核モリブデン化合物である請求項1～3のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項 5】

更に、無灰分散剤、金属清浄剤、腐食抑制剤、ジヒドロカルビルジチオリン酸金属塩、酸化防止剤、流動点降下剤、付加的摩擦改良剤、消泡剤及び粘度改良剤より選ばれる、(B)及び(C)とは異なる、1又はそれより多くの共添加剤を含む請求項1～4のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項 6】

(A) 潤滑粘性油；
 (B) エステル添加剤成分としての、グリセロールと12～30個の炭素原子及び0～3個の炭素-炭素二重結合を含むカルボン酸との1又はそれより多くのエステルであって、成分の50質量%未満が、1又はそれより多くのモノエステルであるもの；及び
 (C) 更なる添加剤成分としての、油溶性モリブデン化合物を含む潤滑油濃縮物。

【請求項 7】

潤滑粘性油が、30～70質量%の量で存在する請求項6に記載の濃縮物。

【請求項 8】

90 を越える作業温度で内燃エンジンの摩擦変化を改良する方法であって、エンジンを運転すること、及びエンジンを請求項1～5のいずれか1項に記載の組成物で潤滑化することを含む方法。

【請求項 9】

90 を越える作業温度での内燃エンジンの潤滑化において潤滑油組成物の摩擦変化特性を強化するための、請求項1～4のいずれか1項に定義するような添加剤(C)との組み合わせでの添加剤(B)の使用。

【請求項 10】

(A) 潤滑粘性油；
 (B) エステル添加剤成分としての、グリセロールと12～30個の炭素原子及び0～3個の炭素-炭素二重結合を含むカルボン酸との1又はそれより多くのエステルであって、成分の55質量%未満が、1又はそれより多くのモノエステルであるもの；及び
 (C) 更なる添加剤成分としての、油溶性三核モリブデン化合物を含む組成物。

【請求項 11】

エステル添加剤成分の50質量%又はそれ未満、好ましくは45質量%又はそれ未満、例えば40質量%又はそれ未満又は30質量%又はそれ未満が、1又はそれより多くのモ

10

20

30

40

50

ノエステルである請求項 10 に記載の組成物。

【請求項 12】

カルボン酸が、飽和又は不飽和の C₁₆₋₁₈ 脂肪酸、例えばオレイン酸である請求項 10 又は 11 に記載の組成物。

【請求項 13】

潤滑粘性油が、濃縮物形成量で存在する請求項 10 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 14】

濃縮物形成量が、30 ~ 70 質量 % である請求項 13 に記載の組成物。

【請求項 15】

更に、無灰分散剤、金属清浄剤、腐食抑制剤、ジヒドロカルビルジチオリン酸金属塩、酸化防止剤、流動点降下剤、付加的摩擦改良剤、消泡剤及び粘度改良剤より選ばれる、(B) 及び (C) とは異なる、1 又はそれより多くの共添加剤を含む請求項 10 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 16】

高温で内燃エンジンの摩擦変化を改良する方法であって、エンジンを運転すること、及びエンジンを請求項 10、11、12 及び 15 のいずれか 1 項に記載の組成物で潤滑化することを含む方法。

【請求項 17】

高温が、90 を越える請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

内燃エンジンの潤滑化において潤滑油組成物の高温摩擦変化特性を強化するための、請求項 10 又は 12 に記載の添加剤 (C) との組み合わせでの添加剤 (B) の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、組成物、例えば、潤滑油組成物、より具体的には、ピストンエンジン、特にガソリン (スパーク点火) 及びディーゼル (圧縮点火)、クランクケース潤滑化における使用に適切な組成物 (そのような組成物は、クランクケース潤滑剤と称される) ; それらのための添加剤濃縮物 ; 及び摩擦変化 (friction modification) における添加剤の使用に関する。

【背景技術】

【0002】

クランクケース潤滑油組成物、又は潤滑剤は、エンジンのクランクシャフト下でのオイルサンプがあり及び循環油が戻されるエンジン内における一般的潤滑化のために使用される油である。いくつかの目的のためにクランクケース潤滑剤中に添加剤を含ませることがよく知られている。

本発明は、クランクケース潤滑化における有機摩擦改良剤の使用に関する。摩擦低減剤としても称される摩擦改良剤は、摩擦係数を低減することにより作動し及び従って、燃料経済を改良する境界添加剤 (boundary additive) であり得る。

摩擦改良剤としてのグリセロールモノエステルの使用は、当該技術分野において、例えば、US-A-4,495,088; US-A-4,683,069; EP-A-0 092 946; 及び WO-A-01/72933 に記載されている。これらの文献の 1 又はそれより多くは、その商業的に入手可能な形態でグリセロールモノオレエートと称されることが多いものは、ジエステルを含む混合物であること及びグリセロールを脂肪酸でエステル化する際、モノ - 、ジ - 及びトリエステルであることを示す。また、上記で挙げた文献のいくつかは、混合物中におけるものエステルの割合が高いことを教示し、及び EP-A-0 092 946 は、エステル成分中における実質的に全てのモノエステルの使用を教示する。

WO-A-01/72933 (上に記載) 及び US-B-6,723,685 の各々は、潤滑油組成物中におけるモリブデン化合物との組み合わせでのグリセロールエステル添加剤の使用を記載する。しか

10

20

30

40

50

しながら、WO-A-01/72933では、エステル添加剤のモノエステル含量が少なくとも75モル%であることが必要とされ、及び比較例において、モリブデン化合物との組み合わせでの68モル%のモノエステルの使用が記載され、及びUS-B-6,723,685には、モノエステル含量が記載されていない。

【0003】

EP-A-0 743 354には、アルキルアミンホスフェート及びオキシモリブデンスルフィドジチオカルバメート、オキシモリブデンスルフィドオルガノホスホシチオエート(organophosphorosithioate)、脂肪酸エステル及び有機アミドを含む群より選ばれる少なくとも1つの添加剤を含む、改良された摩耗保護を提供する潤滑油が開示されている。EP-A-0 743 354の実施例は、50%モノエステルを含む脂肪酸エステルの使用を含む。WO-A-96/3758 1には、特定式のジチオカルバミン酸金属塩極圧添加剤を含む潤滑油組成物が開示されており、ここで、金属は、モリブデン又はタンゲステンであり得、それは、優秀な摩耗抵抗性、極圧潤滑性及び低摩擦係数を示すとされている。潤滑油組成物は、付加的に、脂肪酸エステルを含み得、及び実施例2は、50%モノエステルを含む脂肪酸エステルを使用する。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

潤滑剤の配合者が直面する問題は、ピストンエンジンの運転の際に消費される燃料の量を低減することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明により、驚くべきことに、本願明細書におけるデータにより証明されるように、モノエステルの割合が制御されたグリセロールエステル添加剤をモリブデン化合物との組み合わせで用いることにより、高温での摩擦変化における改良がなされる。

【0006】

従って、第1態様においては、本発明は、

(A) 潤滑粘性油；

(B) エステル添加剤成分としての、グリセロールと12～30個の炭素原子及び0～3個の炭素-炭素二重結合を含むカルボン酸との1又はそれより多くのエステルであって、成分の50質量%未満が、1又はそれより多くのモノエステルであるもの；及び

(C) 更なる添加剤成分としての、油溶性モリブデン化合物を含む組成物を提供する。

第2態様においては、本発明は、

高温での内燃エンジンの摩擦変化を改良する方法であって、エンジンを運転すること、及びエンジンを本発明の第1態様による組成物で潤滑化することを含む方法を提供する。

第3態様においては、本発明は、内燃エンジンの潤滑化における潤滑油組成物の高温摩擦変化特性を強化するための、本発明の第1態様で定義するような、添加剤(C)との組み合わせでの添加剤(B)の使用を提供する。

【0007】

第4態様においては、本発明は、

(A) 潤滑粘性油；

(B) エステル添加剤成分としての、グリセロールと12～30個の炭素原子及び0～3個の炭素-炭素二重結合を含むカルボン酸との1又はそれより多くのエステルであって、成分の55質量%未満が、1又はそれより多くのモノエステルであるもの；及び

(C) 更なる添加剤成分としての、油溶性三核モリブデン化合物を含む組成物を提供する。

第5態様においては、本発明は、

高温での内燃エンジンの摩擦変化を改良する方法であって、エンジンを運転すること、及びエンジンを本発明の第4態様による組成物で潤滑化することを含む方法を提供する。

10

20

30

40

50

第6態様においては、本発明は、内燃エンジンの潤滑化における潤滑油組成物の高温摩擦変化特性を強化するための、本発明の第4態様において定義したような、添加剤(C)との組み合わせでの添加剤(B)の使用を提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本願明細書において、以下の用語及び表現は、以下に記載する意味を有する：

“活性成分”又は“(a.i.)”は、希釈剤又は溶剤でない添加剤材料を意味する；

“含む”又は同族用語は、記載の特徴、工程、整数又は成分の存在を意味するが、1又はそれより多くの他の特徴、工程、整数、成分又はそれらの群の存在又は追加を排除するものではない。表現“からなる”又は“本質的にからなる”又は同族語は、“含む”又は同族語に包含され得、ここで、“本質的にからなる”は、それが適用される組成物の特徴に実質的に影響を与えない物質の包含を許容する；

“多量”は、組成物の50質量%を越えることを意味する；

“少量”は、組成物の50質量%未満を意味する。

また、使用される種々の成分は、本質的に及び最適に及び慣例的に、配合、貯蔵又は使用の条件下で反応し得ること、及び本発明が、また、そのような反応の結果として得られる又は得られる生成物を提供することが理解されるであろう。

更に、本願明細書に記載する上限及び下限量、範囲及び比の制限は、独立して、組み合わせられ得ることが理解されるべきである。

別に記載のない限り、本発明の各々の及び全ての態様に関連する本発明の特徴を、以下により詳細に記載する。

【0009】

添加剤成分(B)

カルボン酸は、好ましくは、飽和又は不飽和のC₁₆₋₁₈脂肪酸、例えばオレイン酸である。

好ましくは、本発明の第1態様に関連し、成分は、下限として1、5又は10質量%及び上限として30、40又は45質量%の1又はそれより多くのモノエステルを含み、その条件及び下限は、独立して、組み合わせられ得る。好ましくは、本発明の第4態様に関連して、成分は、下限として1、5又は10質量%、及び上限として30、40、45又は50質量%の1又はそれより多くのモノエステルを含み、その上限及び下限は、独立して、組み合わせられ得る。

本発明の第1態様又は本発明の第4態様のいずれか1つの実施態様において、成分は、部分エステルのみからなり、即ち、モノ及びジエステルからなり；この実施態様は、40質量%未満、例えば5～40質量%未満の1又はそれより多くのモノエステル、即ち、60質量%又はそれより多く、例えば60～95質量%の1又はそれより多くのジエステルを含む。

1又はそれより多くのトリエステルが成分中に存在する第1又は第4実施態様のいずれかにおいては、それらは、成分の60質量%又はそれより多く、例えば60～95質量%を構成する。

別の実施態様においては、モノエステルは、成分が、全体的にジエステルからなるか又は全体的にトリエステルからなるか又は全体的にそれらの混合物からなる場合、成分に不在であり得る。

エステルは、例えば、上記WO-A-01/72933に記載されているように、ボレート化され得る。

【0010】

潤滑粘性油(A)

潤滑粘性油(“ベースストック”又は“ベースオイル”と称されることがある)は、潤滑剤の主要液体構成成分であり、その中に、添加剤及び場合により他のオイルがブレンドされて、例えば、最終潤滑剤(又は潤滑油組成物)が生成される。

ベースオイルは、濃縮物を製造するために及びそれらから潤滑油組成物を製造するため

10

20

30

40

50

に有用であり、及び天然（植物、動物又は鉱物）及び合成潤滑油及びそれらの混合物から選択され得る。それは、粘性において、軽質留出物鉱油から重質潤滑油の範囲、例えばガスエンジンオイル、鉱物潤滑油、自動車オイル及びヘビーデューティディーゼルオイルであり得る。一般に、オイルの粘度は、100で $2 \sim 30 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ 、特には $5 \sim 20 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ の範囲にある。

天然オイルは、動物及び植物油（例えばヒマシ油又はラード油）液体石油及びパラフィン系、ナフテン系及び混合パラフィン-ナフテン系の水素化精製された、溶剤処理された鉱物潤滑油を含む。石炭又は頁岩より誘導される潤滑粘性油が、また、有用なベースオイルである。

合成潤滑油は、炭化水素油、例えば重合された又は共重合されたオレフィン（例えばポリブチレン、ポリプロピレン、プロピレン-イソブチレンコポリマー、塩素化ポリブチレン、ポリ（1-ヘキセン）、ポリ（1-オクテン）、ポリ（1-デセン））；アルキルベンゼン（例えばドデシルベンゼン、テトラデシルベンゼン、ジノニルベンゼン、ジ（2-エチルヘキシル）ベンゼン）；ポリフェノール（例えばビフェニル、テルフェニル、アルキル化ポリフェノール）；及びアルキル化ジフェニルエーテル及びアルキル化ジフェニルスルフィド及びその誘導体；それらの類似物及び同族体を含む。

別の適切なクラスの合成潤滑油は、ジカルボン酸（例えばフタル酸、コハク酸、アルキルコハク酸及びアルケニルコハク酸、マレイン酸、アゼライン酸、スペリン酸、セバシン酸、フマル酸、アジピン酸、リノール酸ダイマー、マロン酸、アルキルマロン酸、アルケニルマロン酸）と種々のアルコール（例えばブチルアルコール、ヘキシルアルコール、ドデシルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコールモノエーテル、プロピレングリコール）とのエステルを含む。これらのエステルの具体例は、ブチルアジペート、ジ（2-エチルヘキシル）セバケート、ジ-n-ヘキシルスマレート、ジオクチルセバケート、ジイソオクチルアゼレート、ジイソデシルアゼレート、ジオクチルフタレート、ジデシルフタレート、ジエイコシルセバケート、リノール酸ダイマーの2-エチルヘキシルジエステル、及び1モルのセバシン酸と2モルのテトラエチレングリコール及び2モルの2-エチルヘキサン酸とを反応させることにより形成される複合体エステルを含む。

【0011】

合成油として有用なエステルは、また、 C_{5-12} モノカルボン酸及びポリオール、及びポリオールエーテル、例えばネオペンチルグリコール、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から製造されるものを含む。

未精製、精製及び再精製油を本発明の潤滑油に使用することができる。未精製油は、更なる精製処理なしに天然又は合成源から直接得られるものである。例えば、レトルト操作により直接得られるシェール油、蒸留により直接得られる石油又はエステル化方法により直接得られ、及び更なる処理なしに使用されるエステルオイルは、未精製油であろう。精製油は、それらが、更に、1又はそれより多くの精製工程において処理されて、1又はそれより多くの特性が改良されている以外は未精製油と同様である。多くのそのような精製技術、例えば、蒸留、溶剤抽出、酸又は塩基抽出、ろ過及びパーコレーションが、当該技術分野における当業者に知られている。再精製油は、既に使用された精製油に適用される精製油を得るために使用されるものと同様の処理により得られる。そのような再精製油は、また、再生油又は再処理油として知られ、及び使用済み添加剤及びオイルブレーカダウン製品（oil breakdown product）の承認のための技術により追加的処理がなされることが多い。

【0012】

ベースオイルの他の例は、ガス-液体（gas-to-liquid）（GTL）ベースオイルであり、即ち、ベースオイルは、フィッシャー・トロプシュ触媒を用いて H_2 及び CO を含む合成ガスから製造されるフィッシャー・トロプシュ合成炭化水素から誘導されるオイルであってもよい。これらの炭化水素は、典型的に、ベースオイルとして有用であるための更な

10

20

30

40

50

る処理を必要とする。例えば、それらは、当該技術分野において知られる方法により、水素異性化(hydroisomerize)され；水素化分解され及び水素異性化され；脱ろうされ；又は水素異性化され及び脱ろうされ得る。

ベースオイルは、API EOLCS 1509の定義に従ってグループI～Vに分類され得る。

オイルは、組成物が、例えば、上記成分(B)及び(C)である添加剤、又は成分(B)及び(C)及び1又はそれより多くの共添加剤の組み合わせの1～90質量%活性成分、例えば10～80質量%活性成分、好ましくは20～80質量%活性成分、より好ましくは20～70質量%活性成分を含む濃縮物形態にあるように、濃縮物形成量(例えば30～70質量%、例えば40～60質量%)で存在し得る。

濃縮物中において使用される潤滑粘性油は、適切な油性の、典型的には炭化水素、キャリヤ流体、例えば鉱物潤滑油、又は他の適切な溶剤である。例えば本願明細書において記載される潤滑粘性油、及び脂肪族、ナフテン系及び芳香族炭化水素が、濃縮物のための適切なキャリヤ流体の例である。

【0013】

濃縮物は、それらの使用前に添加剤を取り扱う、及び潤滑油組成物中における添加剤の溶解又は分散を促進する有利な手段の構成要素となる。1つより多くのタイプの添加剤(“添加剤成分”と称されることがある)を含む潤滑油組成物を製造する際、各添加剤は、別々に-各々、濃縮物形態で導入され得る。しかしながら、多くの場合、単一濃縮物中に2又はそれより多くの添加剤を含む、いわゆる添加剤“パッケージ”(“アドパック”とも称される)を提供することが有利である。

潤滑粘性油は、少量の成分(B)及び成分(C)、及び必要なら、少量の、潤滑油組成物を構成する、例えば後述される1又はそれより多くの共添加剤との組み合わせで、多量に提供され得る。この製造は、添加剤を直接オイルに添加することにより、又はそれをそれらの濃縮物形態で添加して、添加剤を分散又は溶解させることにより達成され得る。添加剤は、当該技術分野における当業者に知られる方法により、他の添加剤の添加の前、それと同時又はそれより後に添加することができる。

【0014】

添加剤成分(C)

本発明の第1態様に関して、潤滑油組成物中において摩擦変化及び/又は耐摩耗特性を有する適切な油溶性有機モリブデン化合物を使用することができる。そのような油溶性有機モリブデン化合物の例としては、ジチオカルバメート、ジチオホスフェート、ジチオホスフィネート、キサンテート、チオキサンテート、スルフィドなど、及びそれらの混合物が記載され得る。特に好ましいものは、モリブデンのジチオカルバメート、ジアルキルジチオホスフェート、アルキルキサンテート及びアルキルチオキサンテートである。

モリブデン化合物は、一核、二核、三核又は四核であってもよい。二核及び三核モリブデン化合物が好ましい。

また、モリブデン化合物は、酸性モリブデン化合物であってもよい。これらの化合物は、ASTM試験D-664又はD-2896滴定手順により測定されるように塩基性窒素化合物と反応するであろうし、及び典型的には六価である。

モリブデン酸、モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸ナトリウム、モリブデン酸カリウム、及び他のアルカリ金属のモリブデン酸塩及び他のモリブデン塩、例えばモリブデン酸水素ナトリウム、 $MoOCl_4$ 、 MoO_2Br_2 、 $Mo_2O_3Cl_6$ 、三酸化モリブデン又は同様の酸性モリブデン化合物が含まれる。あるいはまた、本発明の組成物は、例えば、米国特許第4,263,152号、第4,285,822号、第4,283,295号、第4,272,387号、第4,265,773号、第4,261,843号、第4,259,195号及び第4,259,194号及びWO 94/06897に記載されているような塩基性窒素化合物のモリブデン/硫黄複合体によるモリブデンで提供され得る。

【0015】

本発明の組成物において有用なモリブデン化合物としては、式 $Mo(ROSC_2)_4$ 及び $Mo(RSCS_2)_4$ (式中、Rは、一般に、炭素原子数が1～30、及び好ましくは2～12のアルキル、アリール、アラルキル及びアルコキシアルキルからなる群より選ばれる

10

20

30

40

50

有機基であり、及び最も好ましくは炭素原子数2～12のアルキルである)の有機モリブデン化合物がある。特に好ましいものは、モリブデンのジアルキルジチオカルバメートである。

本発明の第4態様に関し、潤滑油組成物中における摩擦変化及び/又は耐摩耗特性を有する適切な三核油溶性有機モリブデン化合物を使用してもよい。そのような油溶性有機モリブデン化合物の例としては、ジチオカルバメート、ジチオホスフェート、ジチオホスフィネート、キサンテート、チオキサンテート、スルフィドなど、及びそれらの混合物が記載され得る。特に好ましいものは、モリブデンのジチオカルバメート、ジアルキルジチオホスフェート、アルキルキサンテート及びアルキルチオキサンテートである。

本発明の第4態様の三核モリブデン化合物は、四核モリブデン化合物を含み得る。好ましくは、三核モリブデン化合物は、少なくとも90%、好ましくは少なくとも95%及びより好ましくは実質的に100%の三核モリブデン化合物を含む。

【0016】

本発明の全ての態様において有用な有機モリブデン化合物は、式 $M_o S_k L_n Q_z$ (式中、Lは、化合物をオイル中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有機基を有する独立に選択されるリガンドであり、nは1～4であり、kは4～7であり、Qは中性電子供与化合物、例えば水、アミン、アルコール、ホスフィン及びエーテルの群より選ばれ、及びzは0～5であり、及び非化学量論値を含む)の三核モリブデン化合物及びそれらの混合物である。少なくとも21個の全炭素原子、例えば少なくとも25個、少なくとも30個、又は少なくとも35個の炭素原子が、全てのリガンドの有機基に存在すべきである。

本願明細書において使用する用語“油溶性”又は“分散性”又は同族語は、必ずしも、化合物又は添加剤が、全ての割合でオイル中に溶解性、可溶性、混和性又は懸濁可能であ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、オイルが使用される環境においてそれらの意図される効果を発揮するのに十分な程度でオイル中に溶解性又は安定分散性であることを意味する。更に、他の添加剤の付加的導入は、また、所望なら、特定の添加剤の高レベルでの導入の可能にし得る。

潤滑油組成物を使用して、機械的エンジン部品の潤滑化を、特には内燃エンジン、例えばスパーク点火、圧縮点火2又は4ストロークピストンエンジンにおいて、組成物をそれらに導入することによりすることができる。

【0017】

潤滑油組成物及び濃縮物は、油性キャリヤとの混合前及び後に化学的に同一物を残し得る又は残し得ない定義される成分を含む。本発明は、混合前、又は混合後、又は混合前及び後の両方に定義される成分を含む組成物及び濃縮物を包含する。

濃縮物を使用して潤滑油組成物を製造する際、それらは、例えば、濃縮物の部あたりで3～100質量部、例えば5～40質量部の潤滑粘性油で希釈され得る。

本発明の潤滑油組成物中において、有機摩擦改良剤としての代表的有効量の添加剤成分(B)は、0.05～5質量%、例えば0.05質量%から0.3質量%まで又は0.6質量%まで又は1.5質量%までである。

本発明の潤滑油組成物は、モリブデン化合物(C)を、組成物に少なくとも10ppm、例えば50～2000ppmのモリブデンを提供する量で含んでいてもよい。好ましくは、モリブデン化合物からのモリブデンは、潤滑油組成物の全質量をベースとして、10～1500ppm、例えば20～1000ppm、より好ましくは30～750ppmの量で存在する。いくつかの適用のためには、モリブデンは、500ppmより多い量で存在する。

潤滑油組成物中における代表的有効量での他の共添加剤を以下に記載する。記載の全ての値は、質量%活性成分として記載する。

【0018】

10

20

30

40

添加剤	質量% (広範)	質量% (好適)
無灰分散剤	0.1-20	1-8
金属清浄剤	0.1-6	0.2-4
腐食抑制剤	0-5	0-1.5
ジヒドロカルビルジチオリン酸金属塩	0.1-10	0.2-4
酸化防止剤	0-5	0.01-1.5
流動点降下剤	0.01-5	0.01-1.5
消泡剤	0-5	0.001-0.15
補足耐摩耗剤	0-0.5	0-0.2
粘度改良剤 (1)	0.01-6	0-4
鉱物又は合成ベースオイル	残部	残部

10

20

30

40

50

(1) 粘度改良剤は、マルチグレードオイルにおいてのみ使用される。

典型的に、添加剤の各々をベースオイルにブレンドすることにより製造された最終潤滑油組成物は、5~25質量%、好ましくは5~18質量%、典型的には7~15質量%の濃縮物を含み得、残部が潤滑粘性油である。

【0019】

共添加剤

上記共添加剤を更に以下において論じる：当該技術分野において知られているように、いくつかの添加剤は、複数の効果を提供し得 - 例えば、単一添加剤が、分散剤として及び酸化抑制剤として作用し得る。

分散剤は、主な機能が、固体及び液体混成をサスペンションで保持し、それによりそれらを不動体化し、及びスラッジ堆積物を低減すると同時にエンジン堆積物を低減することである添加剤である。従って、例えば、分散剤は、潤滑剤の使用の間の酸化により生じる油不溶性物質を懸濁状態に保持し、従って、エンジン金属部におけるスラッジ凝集及び沈降又は堆積を防止する。

分散剤は、通常、上述したように“無灰”であり、金属含有、及び従って灰形成材料とは対照的に、燃焼の際に実質的に灰を形成しない非金属性有機材料である。それらは、極性ヘッドを有する長鎖炭化水素を含み、極性は、例えばO、P又はN原子の包含により誘導される。炭化水素は、例えば炭素原子数40~500の、油溶解性を与える親油性基である。従って、無灰分散剤は、油溶性高分子主鎖を含む。

好ましいクラスのオレフィンポリマーは、ポリブテン、特にポリイソブテン (PIB) 又はポリ-n-ブテンであり、例えばC₄精製ストリームの重合により製造され得る。

【0020】

分散剤は、例えば、長鎖炭化水素置換カルボン酸の誘導体を含み、例は、高分子ヒドロカルビル置換コハク酸の誘導体である。分散剤の注目すべき群は、例えば、上記酸(又は誘導体)と窒素含有化合物、有利にはポリアルキレンポリアミン、例えばポリエチレンポリアミンとを反応させることにより製造される炭化水素置換スクシンイミドである。特に好ましいものは、US-A-3,202,678; -3,154,560; -3,172,892; -3,024,195; -3,024,237; -3,219,666; 及び-3,216,936; 及びBE-A-66,875に記載されているようなポリアルキレンポリアミンとアルケニルコハク酸無水物との反応生成物であり、それらは、後処理されて、それらの特性が改良されてもよく、例えばボレート化 (US-A-3,087,936及び-3,254,025に記載されているように)、フッ素化及びオキシレート化される。例えば、ボレート化は、アシル窒素含有分散剤を、酸化ホウ素、ホウ素ハロゲン化物、ホウ素酸及びホウ素酸エステルより選ばれるホウ素化合物で処理することにより達成され得る。

清浄剤は、エンジン内のピストン堆積物、例えば高温ワニス及びラッカー堆積物の形成を低減する添加剤であり；それは、通常、酸中和特性を有し、及び微細固形物を懸濁状態で保持することが可能である。大抵の清浄剤は、酸性有機化合物の金属塩である金属“石鹼”をベースとする。

【0021】

清浄剤は、一般に、長鎖疎水性尾を有する極性ヘッドを含み、極性ヘッドは、酸性有機化合物の金属塩を含む。その塩は、実質的に化学量論量の金属を含み得、そのケースにおいては、それらは、通常、正塩又は中性塩として記載され、及び典型的には、0～80の全塩基価又はTBN (ASTM D2896により測定され得るような)を有するであろう。多量の金属塩基は、過剰な金属化合物、例えば酸化物又は水酸化物を酸性ガス、例えば二酸化炭素と反応させることにより含ませることができる。得られる過塩基化清浄剤は、中和清浄剤を、金属塩基(例えばカーボネート)ミセルの外層として含む。そのような過塩基化清浄剤は、150又はそれより高く、及び典型的には250～500又はそれより高いTBNを有し得る。

10

使用することができる清浄剤は、金属、特にはアルカリ又はアルカリ土類金属、例えばナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウム及びマグネシウムの、油溶性の中性及び過塩基化スルホネート、フェナート、硫化フェナート、チオホスホネート、サリチレート、及びナフテナート及び他の油溶性カルボキシレートを含む。最も通常使用される金属は、カルシウム及びマグネシウムであり、それは、潤滑剤中に使用される清浄剤、及びナトリウムとカルシウム及び/又はマグネシウムとの混合物中の双方に存在し得る。特に有利な金属清浄剤は、50～450のTBNを有する中性及び過塩基化カルシウムスルホネート及び硫化フェナートである。

【0022】

酸化防止剤は、酸化抑制剤と称されることがあり；それらは、組成物の酸化に対する抵抗性を上昇させ及びペルオキシドと組み合せて及びそれを変性させて無毒とすることにより、ペルオキシドを分解することにより、又は酸化触媒を不活性化することにより機能し得る。酸化的劣化は、潤滑剤中のスラッジ、金属表面上のワニス様堆積物により、及び粘度上昇により拡大され得る。

20

それらは、ラジカル・スカベンジャー(例えば立体障害フェノール、第2級芳香族アミン及び有機銅塩)；ヒドロペルオキシド分解剤(例えば有機硫黄及び有機リン添加剤)；及び多機能剤(例えば耐摩耗添加剤としても機能し得るジヒドロカルビルジチオリン酸亜鉛、及び摩擦改良剤及び耐摩耗添加剤としても機能し得る有機モリブデン化合物)として分類され得る。

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、ヒンダードフェノール酸化防止剤、ジチオホスフェート誘導体、金属チオカルバメート、及びモリブデン含有化合物より選ばれる。

30

ジヒドロカルビルジチオリン酸金属塩は、耐摩耗及び酸化防止剤として使用されることが多い。その金属は、アルカリ又はアルカリ土類金属、又はアルミニウム、鉛、錫、モリブデン、マンガン、ニッケル又は銅であってもよい。亜鉛塩は、潤滑油組成物の全質量をベースとして0.1～10質量%、好ましくは0.2～2質量%の量で潤滑油中において最も通常使用される。それらは既知の技術に従って、最初に、通常、1又はそれより多くのアルコール又はフェノールをP₂S₅と反応させることによりジヒドロカルビルジチオリン酸(DDPA)を形成し、次いで形成されたDDPAを亜鉛化合物で中和することにより製造される。例えば、ジチオリン酸は、第1級及び第2級アルコールの混合物を反応させることにより製造することができる。あるいはまた、一方のヒドロカルビル基が完全に性質上第2級であり、他方のヒドロカルビル基が完全に性質上第1級である複数のジチオリン酸を製造することができる。亜鉛塩を製造するために、塩基性又は中性亜鉛化合物を使用することができるが、オキシド、ヒドロキシド及びカーボネートが最も一般的に使用される。商業的添加剤は、中和反応における過剰の塩基性亜鉛化合物の使用のために、過剰の亜鉛を含むことが多い。

40

【0023】

耐摩耗剤は、摩擦及び過剰摩耗を低減し、及び通常、例えば包含される表面上にポリスルフィドフィルムを堆積することが可能である、硫黄又はリン又はその両方を含有する化合物をベースとする。注目すべきものは、ジヒドロカルビルジチオリン酸塩、例えば本願

50

明細書において酸化防止剤として議論されるジアルキルジチオリン酸亜鉛 (ZDDP) である。

無灰の耐摩耗剤の例は、1, 2, 3-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、チアジアゾール、硫化脂肪酸エステル、及びジチオカルバメート誘導体を含む。

さび及び腐食抑制剤は、さび及び/又は腐食から表面を保護するように機能する。

さび抑制剤としては、非イオン性ポリオキシアルキレンポリオール及びそれらのエステル、ポリオキシアルキレンフェノール、及びアニオン性アルキルスルホン酸が挙げられる。

潤滑油流動性改良剤としても知られる流動点降下剤は、流体が流れる又は注入可能である最低温度を低下させる。そのような添加剤は、よく知られている。流体の低温流動性を改良する添加剤の典型例は、C₈₋₁₈ジアルキルフマレート/ビニルアセテートコポリマー及びポリアルキルメタクリレートである。

ポリシロキサンタイプの添加剤、例えばシリコーンオイル又はポリジメチルシロキサンは、泡制御を提供し得る。

【0024】

少量の解乳化成分を使用してもよい。好ましい解乳化成分は、EP-A-330,522に記載されている。それは、ビスエポキシドを多価アルコールと反応させることにより得られる付加物とアルキレンオキシドを反応させることにより得られる。解乳化剤は、0.1質量%活性成分を越えないレベルで使用されるべきである。0.001~0.05質量%活性成分の処理割合が有利である。

粘度改良剤（又は粘度指数改良剤）は、高及び低温作業性を潤滑油に付与する。分散剤としても機能する粘度改良剤が、また知られており、及び無灰分散剤について上述したように製造することができる。一般に、これらの分散剤粘度改良剤は、その後、例えばアルコール又はアミンで誘導体化される官能化ポリマー（例えば、活性モノマー、例えばマレイン酸無水物で後グラフト化(post graft)されたエチレン-プロピレンの共重合体(interpolymer)）である。

潤滑剤は、従来の粘度改良剤を伴って又は伴わずに、及び分散剤粘度改良剤を伴って又は伴わずに配合することができる。粘度改良剤としての使用に適切な化合物は、一般に、ポリエステルを含む高分子量炭化水素ポリマーである。油溶性粘度改良ポリマーは、一般に、10,000~1,000,000、好ましくは20,000~500,000の質量平均分子量を有し、それは、ゲル透過クロマトグラフィーにより又は光散乱により測定され得る。

【実施例】

【0025】

本発明を、特に、以下の非制限的実施例において記載する。

実施例1

種々の割合のモノエステル（グリセロールモノオレエート）及びジエステル（グリセロールジオレエート）からなる4つの添加剤成分を製造した。モノ及びジエステルの割合（質量%）を、各添加剤成分について以下の表1に記載する。

表1

		添加剤成分			
		1	2	A	B
モノエステル	0	33	67	100	
ジエステル	100	67	33	0	

成分1及び2は、本発明の例における使用のためのものであり、及び成分A及びBは、比較目的のためのものである。

各成分を当該技術分野において知られる方法により潤滑油組成物にブレンドして、活性成分としての成分0.3質量%、モリブデン200ppmを提供するモリブデン添加剤、及び同一の習慣的量(identical customary amount)の無灰分散剤、金属清浄剤、酸化防止

10

20

30

40

50

剤、ジヒドロカルビルジチオリン酸亜鉛及び消泡剤を含む、十分に配合されたオイル組成物を提供した。

【0026】

高周波往復リグ (H F R R) を使用して、オイル 1、2、A 及び B の摩擦係数特性を評価した。機器は A U T O H R F と称され、及び PCS Instruments により製造されている。試験プロトコールは以下の表 2 に示す。段階的ランプ温度プロフィールが生じ、それによって、各 300 秒で、温度が 20 のステップ上昇し、及び次の連続的 20 ランプまで 300 秒間一定に保持した。

表 2 - H F R R プロトコール

コンタクト	6 mm。10 mm ディスク上のボール
荷重、N	3.9
ストローク長さ、mm	1
周波数、Hz	20
温度範囲、℃	40 ~ 140
温度ステップ、℃	20
温度ステップ間の時間、秒	300

10

【0027】

結果を、温度の関数としての平均摩擦係数として表し、及び以下の表 3 に概要し、ここで、試験した組成物は、それらが含む添加剤成分に従って 1、2、A 及び B と称される。

20

表 3

組成物

温度段階(℃)	1	2	A	B
40	0.124	0.127	0.124	0.125
60	0.121	0.122	0.113	0.110
80	0.111	0.110	0.106	0.103
100	0.083	0.099	0.098	0.095
120	0.065	0.073	0.075	0.089
140	0.056	0.065	0.060	0.078

30

表 3 は、低温で、参照例 A 及び B が、一般に、実施例 1 及び 2 より優れており、それらが、低い摩擦係数を示す。高温、80 ~ 100 の間で、それらは匹敵するようになる。温度が更に上昇し、120 ~ 140 の間では、実施例 1 及び 2 の結果が、一般に、参照例 A 及び B の結果より優れる。

40

【0028】

実施例 2

種々の割合のモノエステル (グリセロールモノオレエート) 及びジエステル (グリセロールジオレエート) からなる 6 つの添加剤成分を製造した。モノ及びジエステルの割合 (質量 %) は、各点化剤成分について以下の表 4 に記載する。

表 4

	添加剤成分					
	3	4	5	6	7	C
モノエステル	0	10	20	30	45	50
ジエステル	100	90	80	70	55	50

各成分を、当該技術分野において知られる方法により潤滑油組成物にブレンドして、活性成分としての成分 0.3 質量%、200 ppm のモリブデンを提供するモリブデン添加剤、及び同一の習慣的量の無灰分散剤、金属清浄剤、酸化防止剤、ジヒドロカルビルジチオリン酸亜鉛及び消泡剤を含む、十分に配合されたオイル組成物を提供した。

10

実施例 1 で使用した高周波往復リグ (H F R R) を使用して、オイル 3、4、5、6、7 及び C の摩擦係数特性を評価した。実施例 1 とは異なる試験プロトコールを使用し、及び以下の表 5 に記載する。実施例 2 において、段階的ランプ温度プロフィールが生じ、それにより、各 600 秒で、音頭が 20 のステップ上昇し、次の連続的 20 ランプまで 600 秒間一定に保持した。

【0029】

表 5 - H F R R プロトコール

コンタクト	6 mm。10 mm ディスク上のボール
荷重、N	3.9
ストローク長さ、mm	1
周波数、Hz	20
温度範囲、°C	40 ~ 140
温度ステップ、°C	20
温度ステップ間の時間、秒	600

結果は、温度の関数としての平均摩擦係数として表し、及び以下の表 6 に概要し、ここで、試験した組成物は、それらが含む添加剤成分に従って、3、4、5、6、7 及び C と称する。各値は、2 回の繰り返し試験の平均である。

20

30

表 6

温度段階 (°C)	組成物					
	3	4	5	6	7	C
40	0.129	0.127	0.129	0.129	0.128	0.127
60	0.127	0.125	0.126	0.126	0.123	0.121
80	0.123	0.120	0.121	0.120	0.116	0.116
100	0.109	0.112	0.108	0.114	0.110	0.109
120	0.077	0.084	0.084	0.092	0.097	0.099
140	0.065	0.063	0.067	0.070	0.085	0.086

40

表 6 は、低温で、モノエステルの割合が上昇すると、摩擦係数が低減することを示す。一方、高温、80 ~ 100 の付近で、組成物 3 ~ 7 は、組成物 C に匹敵するようになる。温度が更に上昇し、120 ~ 140 の間では、組成物 3 ~ 7 の結果は、参照組成物 C のものより優れている。

【0030】

実施例 3

53 質量% のモノエステル及び 47 質量% のジエステルを含む添加剤成分 8 を製造した。成分 8 を、当該技術分野において知られる方法により、潤滑油組成物にブレンドして、

50

組成物 8 及び参照組成物 D を提供した。組成物 8 及び D の各々には、活性成分としての成分 8 を 0.3 質量 %、及び同一の習慣的量の無灰分散剤、金属清浄剤、酸化防止剤、ジヒドロカルビルジチオリン酸亜鉛及び消泡剤を含ませた。組成物 8 及び組成物 D の異なる点は、組成物 8 が、200 質量 ppm のモリブデンを提供する三核モリブデンを含み、及び組成物 D が、200 質量 ppm のモリブデンを提供する二核モリブデンを含む点である。

実施例 1 で使用した高周波往復リグ (H F R R) を使用して、オイル 8 及び D の摩擦係数特性を評価した。使用した試験プロトコールは、実施例 2 において使用したものと同一であり、上記表 5 に記載されている。

結果は、温度の関数としての平均摩擦係数として表し、及び以下の表 7 に概要する。各値は、2回の繰り返し試験の平均である。

10

表 7 組成物

温度段階(°C)	8	D
40	0.127	0.130
60	0.121	0.126
80	0.116	0.119
100	0.108	0.112
120	0.101	0.105
140	0.080	0.100

表 7 から、同等モリブデン含量で、三核モリブデン源の使用により、二核モリブデン源を含む同等組成物に比し、有意に摩擦係数が低減されることが分かる。

20

【0031】

実施例 4

種々の割合のモノエステル (グリセロールモノオレエート)、ジエステル (グリセロールジオレエート) 及びトリエステル (グリセロールトリオレエート) からなる 2 つの添加剤成分を製造した。モノ、ジエステル及びトリエステルの割合 (質量 %) を、各添加剤成分について以下の表 8 に記載する。

30

表 8

	添加剤成分	
	9	10
モノエステル	0	0
ジエステル	50	0
トリエステル	50	100

40

各成分を、当該技術分野において知られる方法により、潤滑油組成物中にブレンドして、活性成分としての成分 0.3 質量 %、及び 200 質量 ppm のモリブデンを提供するモリブデン添加剤、及び同一の習慣的量の無灰分散剤、金属清浄剤、酸化防止剤、ジヒドロカルビルジチオリン酸亜鉛及び消泡剤を含む、十分に配合されたオイル組成物を提供した。

実施例 1 の高周波往復リグ (H F R R) を使用して、オイル 9 及び 10 の摩擦係数特性を評価した。試験プロトコールは、実施例 2 及び 3 で使用したものと同一であり、上記表 5 に記載されている。

【0032】

結果は、温度の関数としての平均摩擦係数として表し、及び以下の表 9 に概要し、ここ

50

で、試験した組成物は、それらが含む添加剤成分に従って 9 及び 10 として称される。

表 9

温度段階(°C)	組成物	
	9	10
40	0.127	0.133
60	0.127	0.141
80	0.123	0.134
100	0.101	0.074
120	0.072	0.070

10

表 9 は、高温で、より高い割合のトリエステルを含む組成物が、一般に、より低い割合のトリエステルを含む組成物より優れていることを示す。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 10M 135/14 (2006.01)	C 10M 135/14	
C 10M 125/22 (2006.01)	C 10M 125/22	
C 10N 10/04 (2006.01)	C 10N 10:04	
C 10N 10/12 (2006.01)	C 10N 10:12	
C 10N 30/06 (2006.01)	C 10N 30:06	
C 10N 30/08 (2006.01)	C 10N 30:08	
C 10N 40/25 (2006.01)	C 10N 40:25	

(74)代理人 100114007

弁理士 平山 孝二

(72)発明者 スティーヴ ハリス

イギリス オーエックス3 8イーエフ オックスフォードシャー オックスフォード ヘディン
トン メアウッド アベニュー 30

(72)発明者 ジャン ポック

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07059 ウォーレン レッド フォックス トレイル
3F ターム(参考) 4H104 AA19C BB35C BG08C BG10C BH07C BH12C EB05 EB07 EB08 EB09
EB10 EB13 FA01 FA02 FA03 FA04 FA06 FA07 FA08 LA03
LA04 PA41

【外國語明細書】

LUBRICATING COMPOSITIONS

This invention relates to compositions such as lubricating oil compositions, more especially to compositions suitable for use in piston engines, especially gasoline (spark-ignited) and diesel (compression-ignited), crankcase lubrication, such compositions being referred to as crankcase lubricants; to additive concentrates therefor; and to use of additives in friction modification.

A crankcase lubricating oil composition, or lubricant, is an oil used for general lubrication in an engine where there is an oil sump below the crankshaft of the engine and to which circulated oil returns. It is well-known to include additives in crankcase lubricants for several purposes.

The invention concerns use of organic friction modifiers in crankcase lubrication. Friction modifiers, also referred to as friction-reducing agents, may be boundary additives that operate by lowering friction coefficient and hence improve fuel economy.

The use of glycerol monoesters as friction modifiers has been described in the art, for example in US-A-4,495,088; US-A-4,683,069; EP-A-0 092 946; and WO-A-01/72933. One or more of these documents indicate that what is often referred to as glycerol mono-oleate, in its commercially available form, is a mixture that includes the diester and that, when glycerol is esterified with a fatty acid, mono-, di- and triesters form. Also, certain of the above listed documents teach that the proportion of monoester in the mixture is high and EP-A-0 092 946 teaches the use of essentially all monoester in an ester component.

WO-A-01/72933 (referred to above) and US-B-6,723,685 each describe the use of a glycerol ester additive in combination with a molybdenum compound in lubricating oil compositions. But WO-A-01/72933 requires the monoester content of the ester additive to be at least 75 mole percent and, in a comparative example, refers to use of 68 mole percent of monoester in combination with a molybdenum compound and US-B-6,723,685 makes no reference to the monoester content.

EP-A-0 743 354 discloses a lubricating oil providing improved wear protection comprising an alkylamine phosphate and at least one additive selected from the group comprising oxymolybdenum sulphide dithiocarbamate, oxymolybdenum sulphide organophosphorosithioate, fatty ester and organic amides. The examples of EP-A-0 743 354 include use of a fatty ester comprising 50% monoester. WO-A-96/37581 discloses a lubricating oil composition comprising a metal dithiocarbamate extreme pressure agent of specific formula, wherein the metal may be molybdenum or tungsten, which is said to exhibit excellent wear resistance, extreme-pressure lubricity and low coefficient of friction. The lubricating oil composition may additionally comprise a fatty acid ester, and example 2 uses a fatty acid ester comprising 50% monoester.

A problem faced by formulators of lubricants is to reduce the amount of fuel consumed in operation of piston engines. The present invention provides, surprisingly, as evidenced by the data in this specification, an improvement in friction modification at higher temperatures by employing, in combination with molybdenum compounds, glycerol ester additives in which the proportions of monoester thereof is controlled.

Thus, in a first aspect, this invention provides a composition comprising:

- (A) an oil of lubricating viscosity;
- (B) as an ester additive component, one or more esters of glycerol and a carboxylic acid containing 12 to 30 carbon atoms and 0 to 3 carbon-carbon double bonds wherein less than 50% by mass of the component is one or more monoesters; and
- (C) as a further additive component, an oil-soluble molybdenum compound.

In a second aspect, this invention provides a method for improving the friction modification of an internal combustion engine at high temperature comprising operating the engine and lubricating the engine with a composition according to the first aspect of the invention.

-3-

In a third aspect, this invention provides the use of an additive (B) in combination with an additive (C), as defined in the first aspect of the invention, for enhancing the high-temperature friction-modification properties of a lubricating oil composition in the lubrication of an internal combustion engine.

In a fourth aspect, this invention provides a composition comprising:

- (A) an oil of lubricating viscosity;
- (B) as an ester additive component, one or more esters of glycerol and a carboxylic acid containing 12 to 30 carbon atoms and 0 to 3 carbon-carbon double bonds wherein less than 55% by mass of the component is one or more monoesters; and
- (C) as a further additive component, an oil-soluble tri-nuclear molybdenum compound.

In a fifth aspect, this invention provides a method for improving the friction modification of an internal combustion engine at high temperature comprising operating the engine and lubricating the engine with a composition according to the fourth aspect of the invention.

In a sixth aspect, this invention provides the use of an additive (B) in combination with an additive (C), as defined in the fourth aspect of the invention, for enhancing the high-temperature friction-modification properties of a lubricating oil composition in the lubrication of an internal combustion engine.

In this specification, the following words and expressions shall have the meanings ascribed below:

“active ingredients” or “(a.i.)” refers to additive material that is not diluent or solvent;

-4-

"comprising" or any cognate word specifies the presence of stated features, steps, or integers or components, but does not preclude the presence or addition of one or more other features, steps, integers, components or groups thereof. The expressions "consists of" or "consists essentially of" or cognates may be embraced within "comprises" or cognates, wherein "consists essentially of" permits inclusion of substances not materially affecting the characteristics of the composition to which it applies;

"major amount" means in excess of 50 mass % of a composition;

"minor amount" means less than 50 mass % of a composition.

Also, it will be understood that various components used, essential as well as optimal and customary, may react under conditions of formulation, storage or use and that the invention also provides the product obtainable or obtained as a result of any such reaction.

Further, it is to be understood that any upper and lower quantity, range and ratio limits set forth herein may be independently combined.

The features of the invention relating, unless otherwise specified, to each and all aspects of the invention, will now be described in more detail as follows:

Additive Component (B)

The carboxylic acid is preferably a saturated or unsaturated C16 to C18 fatty acid, such as oleic acid.

Preferably, in respect of the first aspect of the invention the component contains, as lower limits, 1, 5 or 10, and, as upper limits, 30, 40 or 45, mass % of one or more monoesters, which upper and lower limits may be independently combined. Preferably, in respect of the fourth aspect of the invention the component contains, as lower limits,

-5-

1, 5 or 10, and, as upper limits, 30, 40, 45 or 50, mass % of one or more monoesters, which upper and lower limits may be independently combined.

In one embodiment of either the first aspect of the invention or the fourth aspect of the invention, the component consists of partial esters only, ie of mono- and diesters; this embodiment contains less than 40, such as 5 to less than 40, % by mass of one or more monoesters, ie 60 or more, such as 60 to 95, % by mass of one or more diesters.

In either the first or the fourth embodiment, where one or more triesters are present in the component, they may constitute 60 or more, such as 60 to 95, % by mass of the component.

In another embodiment, monoesters may be absent from the component, when the component consists wholly of diester(s) or wholly of triester(s) or wholly of mixtures thereof.

The esters may be borated, for example as described in above-mentioned WO-A-01/72933.

Oil of Lubricating Viscosity (A)

The oil of lubricating viscosity (sometimes referred to as "base stock" or "base oil") is the primary liquid constituent of a lubricant, into which additives and possibly other oils are blended, for example to produce a final lubricant (or lubricant composition).

A base oil is useful for making concentrates as well as for making lubricating oil compositions therefrom, and may be selected from natural (vegetable, animal or mineral) and synthetic lubricating oils and mixtures thereof. It may range in viscosity from light distillate mineral oils to heavy lubricating oils such as gas engine oil, mineral lubricating oil, motor vehicle oil and heavy duty diesel oil. Generally the viscosity of the oil ranges from 2 to 30, especially 5 to 20, mm^2s^{-1} at 100°C.

Natural oils include animal and vegetable oils (e.g. castor and lard oil) liquid petroleum oils and hydrorefined, solvent-treated mineral lubricating oils of the paraffinic, naphthenic and mixed paraffinic-naphthenic types. Oils of lubricating viscosity derived from coal or shale are also useful base oils.

Synthetic lubricating oils include hydrocarbon oils such as polymerized and interpolymerized olefins (e.g. polybutylenes, polypropylenes, propylene-isobutylene copolymers, chlorinated polybutylenes, poly (1-hexenes), poly (1-octenes), poly (1-decenes)); alkylbenzenes (e.g. dodecylbenzenes, tetradecylbenzenes, dinonylbenzenes, di(2-ethylhexyl)benzenes); polyphenols (e.g. biphenyls, terphenyls, alkylated polyphenols); and alkylated diphenyl ethers and alkylated diphenyl sulfides and the derivatives; analogs and homologs thereof.

Another suitable class of synthetic lubricating oils comprises the esters of dicarboxylic acids (e.g. phthalic acid, succinic acid, alkyl succinic acids and alkenyl succinic acids, maleic acid, azelaic acid, suberic acid, sebasic acid, fumaric acid, adipic acid, linoleic acid dimer, malonic acid, alkylmalonic acids, alkenyl malonic acids) with a variety of alcohols (e.g. butyl alcohol, hexyl alcohol, dodecyl alcohol, 2-ethylhexyl alcohol, ethylene glycol, diethylene glycol monoether, propylene glycol). Specific examples of these esters include dibutyl adipate, di(2-ethylhexyl) sebacate, di-n-hexyl fumarate, dioctyl sebacate, diisooctyl azelate, diisodecyl azelate, dioctyl phthalate, didecyl phthalate, dieicosyl sebacate, the 2-ethylhexyl diester of linoleic acid dimer, and the complex ester formed by reacting one mole of sebacic acid with two moles of tetraethylene glycol and two moles of 2-ethylhexanoic acid.

Esters useful as synthetic oils also include those made from C₅ to C₁₂ monocarboxylic acids and polyols, and polyol ethers such as neopentyl glycol, trimethylolpropane, pentaerythritol, dipentaerythritol and tripentaerythritol.

Unrefined, refined and re-refined oils can be used in the lubricants of the present invention. Unrefined oils are those obtained directly from a natural or synthetic source without further purification treatment. For example, a shale oil obtained directly

from retorting operations, a petroleum oil obtained directly from distillation or ester oil obtained directly from an esterification process and used without further treatment would be unrefined oil. Refined oils are similar to the unrefined oils except they have been further treated in one or more purification steps to improve one or more properties. Many such purification techniques, such as distillation, solvent extraction, acid or base extraction, filtration and percolation are known to those skilled in the art. Re-refined oils are obtained by processes similar to those used to obtain refined oils applied to refined oils which have been already used in service. Such re-refined oils are also known as reclaimed or reprocessed oils and often are additional processed by techniques for approval of spent additive and oil breakdown products.

Other examples of base oil are gas-to-liquid ("GTL") base oils, ie the base oil may be an oil derived from Fischer-Tropsch synthesised hydrocarbons made from synthesis gas containing H₂ and CO using a Fischer-Tropsch catalyst. These hydrocarbons typically require further processing in order to be useful as a base oil. For example, they may, by methods known in the art, be hydroisomerized; hydrocracked and hydroisomerized; dewaxed; or hydroisomerized and dewaxed.

Base oil may be categorised in Groups I to V according to the API EOLCS 1509 definition.

The oil may be present in a concentrate-forming amount (e.g., from 30 to 70, such as 40 to 60, mass %) so that the composition is in the form of a concentrate containing for example 1 to 90, such as 10 to 80, preferably 20 to 80, more preferably 20 to 70, mass % active ingredient of an additive or additives, being components (B) and (C) above, or a combination of components (B) and (C) and one or more co-additives.

The oil of lubricating viscosity used in a concentrate is a suitable oleaginous, typically hydrocarbon, carrier fluid, e.g. mineral lubricating oil, or other suitable solvent. Oils of lubricating viscosity such as described herein, as well as aliphatic, naphthenic, and aromatic hydrocarbons are examples of suitable carrier fluids for concentrates.

Concentrates constitute a convenient means of handling additives before their use, as well as facilitating solution or dispersion of additive in lubricating oil compositions. When preparing a lubricating oil composition that contains more than one type of additive (sometime referred to as "additive components"), each additive may be incorporated separately – each in the form of a concentrate. In many instances, however, it is convenient to provide a so-called additive "package" (also referred to as an "adpack") comprising two or more additives in a single concentrate.

The oil of lubricating viscosity may be provided in a major amount, in combination with a minor amount of component (B) and component (C) and, if necessary, a minor amount of one or more co-additives such as described hereinafter, constituting a lubricating oil composition. This preparation may be accomplished by adding the additive directly to the oil or by adding it in the form of a concentrate thereof to disperse or dissolve the additive. Additives may be added to the oil by any method known to those skilled in the art, either prior to, contemporaneously with, or subsequent to addition of other additives.

Additive Component (C)

In respect of the first aspect of the invention, any suitable oil-soluble organo-molybdenum compound having friction modifying and/or anti-wear properties in lubricating oil compositions may be employed. As an example of such oil-soluble organo-molybdenum compounds, there may be mentioned the dithiocarbamates, dithiophosphates, dithiophosphinates, xanthates, thioxanthates, sulfides, and the like, and mixtures thereof. Particularly preferred are molybdenum dithiocarbamates, dialkyldithiophosphates, alkyl xanthates and alkylthioxanthates.

The molybdenum compound may be mono, di-, tri- or tetra-nuclear. Dinuclear and trinuclear molybdenum compounds are preferred.

Additionally, the molybdenum compound may be an acidic molybdenum compound. These compounds will react with a basic nitrogen compound as measured by ASTM test D-664 or D-2896 titration procedure and are typically hexavalent.

Included are molybdic acid, ammonium molybdate, sodium molybdate, potassium molybdate, and other alkaline metal molybdates and other molybdenum salts, eg, hydrogen sodium molybdates, MoOCl_4 , MoO_2Br_2 , $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_6$, molybdenum trioxide or similar acidic molybdenum compounds. Alternatively, the compositions of the present invention can be provided with molybdenum by molybdenum/sulfur complexes of basic nitrogen compounds as described, for example, in US Patent Nos. 4,263,152; 4,285,822; 4,283,295; 4,272,387; 4,265,773; 4,261,843; 4,259,195 and 4,259,194; and WO 94/06897.

Among the molybdenum compounds useful in the compositions of this invention are organo-molybdenum compounds of the formulae.



wherein R is an organo group selected from the group consisting of alkyl, aryl, aralkyl and alkoxyalkyl, generally of from 1 to 30 carbon atoms, and preferably 2 to 12 carbon atoms and most preferably alkyl of 2 to 12 carbon atoms. Especially preferred are the dialkyldithiocarbamates of molybdenum.

In respect of the fourth aspect of the invention, any suitable tri-nuclear oil-soluble organo-molybdenum compound having friction modifying and/or anti-wear properties in lubricating oil compositions may be employed. As an example of such oil-soluble organo-molybdenum compounds, there may be mentioned the dithiocarbamates, dithiophosphates, dithiophosphinates, xanthates, thioxanthates, sulfides, and the like, and mixtures thereof. Particularly preferred are molybdenum dithiocarbamates, dialkyldithiophosphates, alkyl xanthates and alkylthioxanthates.

The tri-nuclear molybdenum compound of the fourth aspect of the invention may comprise tetra-nuclear molybdenum compound. Preferably, the tri-nuclear molybdenum compound comprises at least 90%, preferably at least 95% and more preferably substantially 100% tri-nuclear molybdenum compound.

One class of preferred organo-molybdenum compounds useful in all aspects of the present invention are tri-nuclear molybdenum compounds of the formula

-10-

$\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_n\text{Q}_z$ and mixtures thereof wherein L are independently selected ligands having organo groups with a sufficient number of carbon atoms to render the compounds soluble or dispersible in the oil, n is from 1 to 4, k varies from 4 through to 7, Q is selected from the group of neutral electron donating compounds such as water, amines, alcohols, phosphines, and ethers, and z ranges from 0 to 5 and includes non-stoichiometric values. At least 21 total carbon atoms should be present among all the ligands' organo groups, such as at least 25, at least 30, or at least 35 carbon atoms.

The terms "oil-soluble" or "dispersible", or cognate terms, used herein do not necessarily indicate that the compounds or additives are soluble, dissolvable, miscible, or are capable of being suspended in the oil in all proportions. These do mean, however, that they are, for instance, soluble or stably dispersible in oil to an extent sufficient to exert their intended effect in the environment in which the oil is employed. Moreover, the additional incorporation of other additives may also permit incorporation of higher levels of a particular additive, if desired.

The lubricating oil compositions may be used to lubricate mechanical engine components, particularly in internal combustion engines, e.g. spark-ignited, compression-ignited two or four stroke reciprocating engines, by adding the composition thereto.

The lubricating oil compositions and concentrates comprise defined components that may or may not remain the same chemically before and after mixing with an oleaginous carrier. This invention encompasses compositions and concentrates which comprise the defined components before mixing, or after mixing, or both before and after mixing.

When concentrates are used to make the lubricating oil compositions, they may for example be diluted with 3 to 100, e.g. 5 to 40, parts by weight of oil of lubricating viscosity per part of the concentrate.

-11-

In lubricating oil compositions of this invention, representative effective amounts of additive component (B), as an organic friction modifier, are from 0.05 to 5, such as 0.05 to 0.3 or to 0.6 or to 1.5, mass %.

The lubricating oil compositions of the present invention may contain the molybdenum compound, (C), in an amount providing the composition with at least 10, such as 50 to 2000 ppm of molybdenum. Preferably, the molybdenum from the molybdenum compound is present in an amount of from 10 ppm to 1500 ppm, such as 20 ppm to 1000 ppm, more preferably from 30 ppm to 750 ppm, based on the total weight of the lubricating oil composition. For some applications, the molybdenum is present in an amount of greater than 500 ppm.

Other co-additives, with representative effective amounts in lubricating oil compositions are listed below. All the values listed are stated as mass percent active ingredient.

ADDITIVE	MASS %	MASS %
	(Broad)	(Preferred)
Ashless Dispersant	0.1 – 20	1 – 8
Metal Detergents	0.1 – 6	0.2 – 4
Corrosion Inhibitor	0 – 5	0 – 1.5
Metal Dihydrocarbyl Dithiophosphate	0.1 – 10	0.2 – 4
Anti-Oxidants	0 – 5	0.01 – 1.5
Pour Point Depressant	0.01 – 5	0.01 – 1.5
Anti-Foaming Agent	0 – 5	0.001 – 0.15
Supplemental Anti-Wear Agents	0 – 0.5	0 – 0.2
Viscosity Modifier (1)	0.01 – 6	0 – 4
Mineral or Synthetic Base Oil	Balance	Balance

(1) Viscosity modifiers are used only in multi-graded oils.

-12-

The final lubricating oil composition, typically made by blending the or each additive into the base oil, may contain from 5 to 25, preferably 5 to 18, typically 7 to 15, mass % of the concentrate, the remainder being oil of lubricating viscosity.

Co-Additives

The above mentioned co-additives are discussed in further detail as follows; as is known in the art, some additives can provide a multiplicity of effects – for example, a single additive may act as a dispersant and as an oxidation inhibitor.

A dispersant is an additive whose primary function is to hold solid and liquid contaminations in suspension, thereby passivating them and reducing engine deposits at the same time as reducing sludge depositions. Thus, for example, a dispersant maintains in suspension oil-insoluble substances that result from oxidation during use of the lubricant, thus preventing sludge flocculation and precipitation or deposition on metal parts of the engine.

Dispersants are usually "ashless", as mentioned above, being non-metallic organic materials that form substantially no ash on combustion, in contrast to metal-containing, and hence ash-forming materials. They comprise a long chain of hydrocarbon with a polar head, the polarity being derived from inclusion of e.g. an O, P, or N atom. The hydrocarbon is an oleophilic group that confers oil-solubility, having, for example 40 to 500 carbon atoms. Thus, ashless dispersants may comprise an oil-soluble polymeric backbone.

A preferred class of olefin polymers is polybutenes, specifically polyisobutenes (PIB) or poly-n-butenes, such as may be prepared by polymerization of a C₄ refinery stream.

Dispersants include, for example, derivatives of long chain hydrocarbon-substituted carboxylic acids, examples being derivatives of high molecular weight hydrocarbyl-substituted succinic acid. A noteworthy group of dispersants are hydrocarbon-substituted succinimides, made, for example, by reacting the above acids

-13-

(or derivatives) with a nitrogen-containing compound, advantageous a polyalkylene polyamine, such as a polyethylene polyamine. Particularly preferred are the reaction products of polyalkylene polyamines with alkenyl succinic anhydrides, such as described in US-A-3,202,678; -3,154,560; -3,172,892; -3,024,195; -3,024,237, -3,219,666; and -3,216,936; and BE-A-66,875 that may be post-treated to improve their properties, such as borated (as described in US-A-3,087,936 and -3,254,025) fluorinated and oxylated. For example, boration may be accomplished by treating an acyl nitrogen-containing dispersant with a boron compound selected from boron oxide, boron halides, boron acids and esters of boron acids.

A detergent is an additive that reduces formation of piston deposits, for example high-temperature varnish and lacquer deposits, in engines; it normally has acid-neutralising properties and is capable of keeping finely divided solids in suspension. Most detergents are based on metal "soaps", that is metal salts of acidic organic compounds.

Detergents generally comprise a polar head with a long hydrophobic tail, the polar head comprising a metal salt of an acidic organic compound. The salts may contain a substantially stoichiometric amount of the metal in which case they are usually described as normal or neutral salts, and would typically have a total base number or TBN (as may be measured by ASTM D2896) of from 0 to 80. Large amounts of a metal base can be included by reacting an excess of a metal compound, such as an oxide or hydroxide, with an acidic gas such as carbon dioxide. The resulting overbased detergent comprises neutralised detergent as an outer layer of a metal base (e.g. carbonate) micelle. Such overbased detergents may have a TBN of 150 or greater, and typically of from 250 to 500 or more.

Detergents that may be used include oil-soluble neutral and overbased sulfonates, phenates, sulfurized phenates, thiophosphonates, salicylates, and naphthenates and other oil-soluble carboxylates of a metal, particularly the alkali or alkaline earth metals, e.g. sodium, potassium, lithium, calcium and magnesium. The most commonly used metals are calcium and magnesium, which may both be present in detergents used in a lubricant, and mixtures of calcium and/or magnesium with

sodium. Particularly convenient metal detergents are neutral and overbased calcium sulfonates and sulfurized phenates having a TBN of from 50 to 450.

Anti-oxidants are sometimes referred to as oxidation inhibitors; they increase the 5 resistance of the composition to oxidation and may work by combining with and modifying peroxides to render them harmless, by decomposing peroxides, or by rendering an oxidation catalyst inert. Oxidative deterioration can be widened by sludge in the lubricant, varnish-like deposits on the metal surfaces, and by viscosity growth.

10 They may be classified as radical scavengers (e.g. sterically hindered phenols, secondary aromatic amines, and organo-copper salts); hydroperoxide decomposers (e.g. organo sulphur and organophosphorus additives); and multifunctionals (e.g. zinc dihydrocarbyl dithiophosphates, which may also function as anti-wear additives, and organo-molybdenum compounds, which may also function as friction modifiers and 15 anti-wear additives).

20 Examples of suitable antioxidants are selected from copper-containing antioxidants, sulphur-containing antioxidants, aromatic amine-containing antioxidants, hindered phenolic antioxidants, dithiophosphates derivatives, metal thiocarbamates, and molybdenum-containing compounds.

Dihydrocarbyl dithiophosphate metals salts are frequently used as antiwear and 25 antioxidant agents. The metal may be an alkali or alkaline earth metal, or aluminium, lead, tin, molybdenum, manganese, nickel or copper. The zinc salts are most commonly used in lubricating oil in amounts of 0.1 to 10, preferably 0.2 to 2 wt %, based upon the total weight of the lubricating oil compositions. They may be prepared in accordance with known techniques by first forming a dihydrocarbyl dithiophosphoric acid (DDPA), usually by reaction of one or more alcohols or a phenol with P_2S_5 and then neutralising the formed DDPA with a zinc compound. For example, a 30 dithiophosphoric acid may be made by reacting mixtures of primary and secondary alcohols. Alternatively, multiple dithiophosphoric acids can be prepared where the hydrocarbyl groups on one are entirely secondary in character and the hydrocarbyl groups on the others are entirely primary in character. To make the zinc salt, any basic

-15-

or neutral zinc compound could be used but the oxides, hydroxides and carbonates are most generally employed. Commercial additives frequently contain an excess of zinc due to use of an excess of the basic zinc compound in the neutralisation reaction.

5 Anti-wear agents reduce friction and excessive wear and are usually based on compounds containing sulphur or phosphorous or both, for example that are capable of depositing polysulfide films on the surfaces involved. Noteworthy are the dihydrocarbyl dithiophosphates, such as the zinc dialkyl dithiophosphates (ZDDP's) discussed herein as anti-oxidants.

10 Examples of ashless anti-wear agents include 1,2,3-triazoles, benzotriazoles, thiadiazoles, sulfurised fatty acid esters, and dithiocarbamate derivatives.

Rust and corrosion inhibitors serve to protect surfaces against rust and/or
15 corrosion.

As rust inhibitors there may be mentioned non-ionic polyoxyalkylene polyols and esters thereof, polyoxyalkylene phenols, and anionic alkyl sulfonic acids.

20 Pour point depressants, otherwise known as lube oil flow improvers, lower the minimum temperature at which the fluid will flow or can be poured. Such additives are well known. Typical of those additive which improve the low temperature fluidity of the fluid are C₈ to C₁₈ dialkyl fumarate/vinyl acetate copolymers and polyalkylmethacrylates.

25 Additives of the polysiloxane type, for example silicone oil or polydimethyl siloxane can provide foam control.

A small amount of a demulsifying component may be used. A preferred demulsifying component is described in EP-A-330,522. It is obtained by reacting an alkylene oxide with an adduct obtained by reacting a bis-epoxide with polyhydric alcohol. The demulsifier should be used at a level not exceeding 0.1 mass % active ingredient. A treat rate of 0.001 to 0.05 mass % active ingredient is convenient.

-16-

Viscosity modifiers (or viscosity index improvers) impart high and low temperature operability to a lubricating oil. Viscosity modifiers that also function as dispersants are also known and may be prepared as described above for ashless dispersants. In general, these dispersant viscosity modifiers are functionalised polymers (e.g. interpolymers of ethylene-propylene post grafted with an active monomer such as maleic anhydride) which are then derivatised with, for example, an alcohol or amine.

The lubricant may be formulated with or without a conventional viscosity modifier and with or without a dispersant viscosity modifier. Suitable compounds for use as viscosity modifiers are generally high molecular weight hydrocarbon polymers, including polyesters. Oil-soluble viscosity modifying polymers generally have weight average molecular weights of from 10,000 to 1,000,000, preferably 20,000 to 500,000, which may be determined by gel permeation chromatography or by light scattering.

EXAMPLES

The invention will now be particularly described in the following non-limiting examples.

Example 1

Four additive components were prepared consisting of various proportions of a monoester (glycerol mono-oleate) and a diester (glycerol dioleate). The proportions, by mass %, of the mono and diester are indicated in Table 1 below for each additive component.

Table 1

	Additive Component			
	1	2	A	B
Monoester	0	33	67	100
Diester	100	67	33	0

Components 1 and 2 were for use in examples of the invention and components A and B were for reference purposes.

Each component was blended into a lubricating oil composition, by methods known in the art, to provide a fully formulated oil composition containing 0.3 mass % of the component as active ingredient and a molybdenum additive providing 200 ppm by mass of molybdenum, and identical customary amounts of an ashless dispersant, a metal detergent, an anti-oxidant, a zinc dihydrocarbyl dithiophosphate, and an antifoam.

A high frequency reciprocating rig (HFRR) was used to evaluate the coefficient of friction characteristics of oils 1, 2, A and B. The instrument is called the AUTOHRF and is manufactured by PCS Instruments. The test protocol is shown in Table 2 below. A stepped ramp temperature profile was followed, whereby each 300 seconds the temperature was raised by a step of 20 °C and held constant for 300 seconds until the next successive 20 °C ramp.

Table 2 - HFRR Protocol

Contact	6 mm. Ball on 10 mm Disc
Load, N	3.9
Stroke Length, mm	1
Frequency, Hz.	20
Temperature range, °C	40-140
Temperature step, °C	20
Time between temperature steps, seconds	300

Results are expressed as average friction coefficient as a function of temperature and are summarised in Table 3 below, where the compositions tested are referred to as 1, 2, A and B in accordance with which additive component they contain.

Table 3 Composition

Temperature Stage (°C)	1	2	A	B
40	0.124	0.127	0.124	0.125
60	0.121	0.122	0.113	0.110
80	0.111	0.110	0.106	0.103
100	0.083	0.099	0.098	0.095
120	0.065	0.073	0.075	0.089
140	0.056	0.065	0.060	0.078

Table 3 shows that at lower temperature, Reference Examples A and B, are generally superior to Examples 1 and 2 in that they exhibit lower friction coefficients. At higher temperatures, between 80 °C and 100 °C, they become comparable. As temperature increases further, between 120 °C and 140 °C the results for Examples 1 and 2 are generally superior to those of Reference Examples A and B.

Example 2

Six additive components were prepared consisting of various proportions of a monoester (glycerol mono-oleate) and a diester (glycerol dioleate). The proportions, by mass %, of the mono and diester are indicated in Table 4 below for each additive component.

Table 4

	Additive Component					
	3	4	5	6	7	C
Monoester	0	10	20	30	45	50
Diester	100	90	80	70	55	50

Each component was blended into a lubricating oil composition, by methods known in the art, to provide a fully formulated oil composition containing 0.3 mass % of the component as active ingredient and a molybdenum additive providing 200 ppm by mass of molybdenum, and identical customary amounts of an ashless dispersant, a metal detergent, an anti-oxidant, a zinc dihydrocarbyl dithiophosphate, and an antifoam.

The high frequency reciprocating rig (HFRR) used in Example 1 was used to evaluate the coefficient of friction characteristics of Oils 3, 4, 5, 6, 7 and C. The test protocol used differed from that of Example 1, and is shown in Table 5 below. In Example 2, a stepped ramp temperature profile was followed, whereby each 600 seconds the temperature was raised by a step of 20 °C and held constant for 600 seconds until the next successive 20 °C ramp.

-20-

Table 5- HFRR Protocol

Contact	6 mm. Ball on 10 mm Disc
Load, N	3.9
Stroke Length, mm	1
Frequency, Hz.	20
Temperature range, °C	40-140
Temperature step, °C	20
Time between temperature steps, seconds	600

Results are expressed as average friction coefficient as a function of temperature and are summarised in Table 6 below, where the compositions tested are referred to as 3, 4, 5, 6, 7 and C in accordance with which additive component they contain. Each value is the average of two repeat tests.

Table 6

Temperature Stage (°C)	Composition					
	3	4	5	6	7	C
40	0.129	0.127	0.129	0.129	0.128	0.127
60	0.127	0.125	0.126	0.126	0.123	0.121
80	0.123	0.120	0.121	0.120	0.116	0.116
100	0.109	0.112	0.108	0.114	0.110	0.109
120	0.077	0.084	0.084	0.092	0.097	0.099
140	0.065	0.063	0.067	0.070	0.085	0.086

Table 6 shows that at lower temperature the friction coefficient decreases as the proportion of mono ester increases. Whereas, at higher temperatures, around 80 °C to 100 °C the Compositions 3 to 7 become comparable to Composition C. As temperature increases further, between 120 °C and 140 °C the results for Compositions 3 to 7 are superior to those of Reference Composition C.

Example 3

Additive component 8 was prepared comprising 53 mass% mono ester and 47 mass% diester. Component 8 was blended into a lubricating oil composition, by methods known in the art, to provide Composition 8 and Reference composition D. Compositions 8 and D each contained 0.3 mass % of Component 8 as active ingredient and identical customary amounts of an ashless dispersant, a metal detergent, an anti-oxidant, a zinc dihydrocarbyl dithiophosphate, and an antifoam. Composition 8 and Composition D differed in that Composition 8 comprised a tri-nuclear molybdenum additive providing 200 ppm by mass of molybdenum and Composition D comprised a di-nuclear molybdenum additive providing 200 ppm by mass of molybdenum

The high frequency reciprocating rig (HFRR) used in Example 1 was used to evaluate the coefficient of friction characteristics of Oils 8 and D. The test protocol used was the same as that used in Example 2, and as set out in Table 5 above.

Results are expressed as average friction coefficient as a function of temperature and are summarised in Table 7 below. Each value is the average of two repeat tests.

Table 7 Composition

Temperature Stage (°C)	8	D
40	0.127	0.130
60	0.121	0.126
80	0.116	0.119
100	0.108	0.112
120	0.101	0.105
140	0.080	0.100

-22-

It can be seen from Table 7 that at equivalent molybdenum content, the use of a tri-nuclear molybdenum source significantly reduces the friction coefficient compared to an equivalent composition comprising a di-nuclear molybdenum source.

Example 4

Two additive components were prepared consisting of various proportions of a monoester (glycerol mono-oleate), a diester (glycerol dioleate) and a triester (glycerol trioleate). The proportions, by mass %, of the mono, diester and triester are indicated in Table 8 below for each additive component.

Table 8

	Additive Component	
	9	10
Monoester	0	0
Diester	50	0
Triester	50	100

Each component was blended into a lubricating oil composition, by methods known in the art, to provide a fully formulated oil composition containing 0.3 mass % of the component as active ingredient and a molybdenum additive providing 200 ppm by mass of molybdenum, and identical customary amounts of an ashless dispersant, a metal detergent, an anti-oxidant, a zinc dihydrocarbyl dithiophosphate, and an antifoam.

The high frequency reciprocating rig (HFRR) of Example 1 was used to evaluate the coefficient of friction characteristics of Oils 9 and 10. The test protocol is the same as that used in Examples 2 and 3 and as shown in Table 5 above.

Results are expressed as average friction coefficient as a function of temperature and are summarised in Table 9 below, where the compositions tested are referred to as 9 and 10 in accordance with which additive component they contain.

23

Table 9

Composition

Temperature Stage (°C)	9	10
40	0.127	0.133
60	0.127	0.141
80	0.123	0.134
100	0.101	0.074
120	0.072	0.070

Table 9 shows that at higher temperatures, the composition comprising a greater proportion of triester is generally superior to the composition comprising a lower proportion of triester.

CLAIMS:

1. A composition comprising:
 - (A) an oil of lubricating viscosity;
 - (B) as an ester additive component, one or more esters of glycerol and a carboxylic acid containing 12 to 30 carbon atoms and 0 to 3 carbon-carbon double bonds wherein less than 50% by mass of the component is one or more monoesters; and
 - (C) as a further additive component, an oil-soluble molybdenum compound.
2. A composition as claimed in Claim 1, wherein 45 or less than, preferably 40 or less, such as 30 or less, % by mass of the ester additive component is one or more monoesters.
3. A composition as claimed in Claim 1 or Claim 2, wherein the carboxylic acid is a saturated or unsaturated C16 to C18 fatty acid, such as oleic acid.
4. A composition as claimed in Claim 1, 2 or 3, wherein the oil-soluble molybdenum compound is a trinuclear molybdenum compound.
5. A composition as claimed in any one of Claims 1 to 4, further comprising one or more co-additives, different from (B) and (C), selected from ashless dispersants, metal detergents, corrosion inhibitors, metal dihydrocarbyl dithiophosphates, antioxidants, pour point depressants, additional friction modifiers, antifoam agents and viscosity modifiers.
6. A lubricating oil concentrate comprising:
 - (A) an oil of lubricating viscosity;

2

- (B) as an ester additive component, one or more esters of glycerol and a carboxylic acid containing 12 to 30 carbon atoms and 0 to 3 carbon-carbon double bonds wherein less than 50% by mass of the component is one or more monoesters; and
- (C) as a further additive component, an oil-soluble molybdenum compound.

7. A concentrate as claimed in Claim 6, wherein the oil of lubricating viscosity is present in an amount of from 30 to 70 mass%.

8. A method for improving the friction modification of an internal combustion engine at an operating temperature in excess of 90°C, comprising operating the engine and lubricating the engine with a composition as claimed in any one of Claims 1 to 5.

9. The use of an additive (B) in combination with an additive (C) as defined in any of Claims 1 to 4, for enhancing the friction-modification properties of a lubricating oil composition in the lubrication of an internal combustion engine at operating temperatures in excess of 90°C.

10. A composition comprising:

- (A) an oil of lubricating viscosity;
- (B) as an ester additive component, one or more esters of glycerol and a carboxylic acid containing 12 to 30 carbon atoms and 0 to 3 carbon-carbon double bonds wherein less than 55% by mass of the component is one or more monoesters; and
- (C) as a further additive component, an oil-soluble tri-nuclear molybdenum compound.

3

11. A composition as claimed in Claim 10, wherein 50 or less than, preferably 45 or less, such as 40 or less or 30 or less, % by mass of the ester additive component is one or more monoesters.
12. A composition as claimed in Claim 10 or Claim 11, wherein the carboxylic acid is a saturated or unsaturated C16 to C18 fatty acid, such as oleic acid.
13. A composition as claimed in any of Claims 10 to 12, wherein the oil of lubricating viscosity is present in a concentrate-forming amount.
14. A composition as claimed in Claim 13, wherein the concentrate-forming amount is from 30 to 70 mass%.
15. A composition as claimed in any of Claims 10 to 14, further comprising one or more co-additives, different from (B) and (C), selected from ashless dispersants, metal detergents, corrosion inhibitors, metal dihydrocarbyl dithiophosphates, antioxidants, pour point depressants, additional friction modifiers, antifoam agents and viscosity modifiers.
16. A method for improving the friction modification of an internal combustion engine at high temperature comprising operating the engine and lubricating the engine with a composition as claimed in any of Claims 10, 11, 12, and 15.
17. A method as claimed in Claim 16, wherein the high temperature is in excess of 90°C.
18. The use of an additive (B) in combination with an additive (C) as defined in any of Claims 10 or 12 for enhancing the high-temperature friction-modification properties of a lubricating oil composition in the lubrication of an internal combustion engine.

ABSTRACT

A lubricating oil composition, comprising as an ester additive component, one or more esters of glycerol and a carboxylic acid such as oleic acid having a defined proportion of monoester, diester and/or triester and an oil-soluble molybdenum compound, which may a trinuclear molybdenum compound.