(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3758259号
(P3758259)
(45)発行日　平成18年3月22日(2006.3.22)　(24)登録日　平成18年1月13日(2006.1.13)

(51)Int.Cl.		F I
C10M 141/06	***(2006.01)***	C10M 141/06
C10M 133/12	*(2006.01)*	C10M 141/06
C10M 129/26	*(2006.01)*	C10M 133:12
C10N 10/12	*(2006.01)*	C10M 129:26
C10N 30/06	*(2006.01)*	C10N 10:12

請求項の数 8　(全 26 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平8-323294
(22)出願日　平成8年11月20日(1996.11.20)
(65)公開番号　特開平9-151387
(43)公開日　平成9年6月10日(1997.6.10)
審査請求日　平成13年6月18日(2001.6.18)
審判番号　不服2004-4044(P2004-4044/J1)
審判請求日　平成16年3月1日(2004.3.1)
(31)優先権主張番号　08/559879
(32)優先日　平成7年11月20日(1995.11.20)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　391002328
エチル・コーポレーション
ＥＴＨＹＬ　ＣＯＲＰＯＲＡＴＩＯＮ
アメリカ合衆国バージニア州２３２１９
リッチモンド・サウスフオーススストリート
３３０
(74)代理人　100060782
弁理士　小田島　平吉
(72)発明者　ビンセント・ジエイムズ・ガット
アメリカ合衆国バージニア州２３１１２ミ
ドロシアン・ウエストベイドライブ１３７
０９

最終頁に続く

(54)【発明の名称】モリブデン化合物と第二級ジアリールアミンを含有させた潤滑剤

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
潤滑油の主要量と、油溶性モリブデン化合物の少量を含んでなる潤滑組成物であって、該油溶性モリブデン化合物が活性硫黄も燐も実質的に含まず、そして該少量がモリブデンを少なくとも１００ｐｐｍの濃度で提供する潤滑組成物において抗酸化剤として効果的である量であり、かつ、油溶性第二級ジアリールアミンを含有する、ことを特徴とする潤滑組成物。
【請求項２】
油溶性モリブデン化合物から供給されるモリブデンの量が、油溶性第二級ジアリールアミンの１重量部当り、０．０２０～０．６０重量部である請求項１記載の潤滑組成物。
【請求項３】
潤滑組成物中の油溶性第二級ジアリールアミンの量が、７５０～５，０００ppmの濃度を提供するのに十分な量である請求項２記載の潤滑組成物。
【請求項４】
油溶性モリブデン化合物が、カルボン酸モリブデン、有機アミドモリブデン錯体、モリブデン含有フェナート、スルホン酸モリブデン、塩酸モリブデンおよび硝酸モリブデンからなる群より選ばれる請求項１～３のいずれかに記載の潤滑油組成物。
【請求項５】
潤滑組成物を調製する際に使用するための組成物であって、溶媒に、活性硫黄も燐も実質的に含まない油溶性モリブデン化合物と油溶性第二級ジアリールアミンが全体の２．５

～９０重量部溶解されることで調製され、かつ、該アミンに対するモリブデンの重量比がアミンの１部当りモリブデンの０．０２～０．６部である、ことを特徴とする組成物。
【請求項６】
潤滑組成物を調製する際に使用するための組成物であって、１０～９７．５部の溶媒に、油溶性モリブデン化合物と油溶性第二級ジアリールアミンが全体の２．５～９０部溶解されることで調製され、かつ、該油溶性モリブデン化合物に由来するモリブデンの重量比が、該アミン１部当りモリブデンの０．０２～０．６部であり、かつ、該モリブデン化合物が活性硫黄を実質的に含まないことを特徴とする組成物。
【請求項７】
潤滑油組成物であって、（a）活性硫黄も燐も実質的に含まない油溶性モリブデン化合物と(b) 油溶性第二級ジアリールアミンが潤滑油中で混合されることにより調製され、かつ、該潤滑油組成物を基準にして、該潤滑油組成物中の該モリブデンの濃度が１００～４６８ppmであり、そして該潤滑油組成物中の該アミンの濃度が７５０～５，０００ppmである、ことを特徴とする潤滑油組成物。
【請求項８】
内燃機関を請求項１に記載の潤滑組成物を用いて運転する、ことを特徴とする内燃機関の潤滑方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の分野】
本発明は、潤滑油組成物、それらの製造方法および使用に関する。より具体的には、本発明は、モリブデン化合物と第二級ジアリールアミンを含有していてこのモリブデン化合物が活性硫黄を実質的に含まない潤滑油組成物に関する。このモリブデンとアミンの両方を特定の濃度で用いると、これらは、潤滑油組成物に改良された酸化制御（ｏｘｉｄａｔｉｏｎ　ｃｏｎｔｒｏｌ）および摩擦改良剤性能（ｆｒｉｃｔｉｏｎ　ｍｏｄｉｆｉｅｒ　ｐｅｒｆｏｒｍａｎｃｅ）を与える。本発明の潤滑油組成物はクランクケース用潤滑剤として用いるに特に有用である。
【０００２】
【関連技術の説明】
自動車またはトラックの内燃機関で用いられる如き潤滑油は使用中に厳しい環境を受ける。このような環境の結果としてその油は酸化を受けるが、この油中に存在する不純物、例えば鉄化合物などがその酸化の触媒として働き、そしてこの酸化はまた、使用中の油が高温になることで助長される。このように潤滑油が使用中に受ける酸化は、通常、抗酸化性添加剤を用いることである程度制御され、このような抗酸化性添加剤は、特にその粘度が容認されなくなるほど上昇するのを押えるか或は防止することで、その油の有効寿命を長くし得る。
【０００３】
我々は、潤滑剤組成物において、活性硫黄を実質的に含まない油溶性モリブデン化合物由来のモリブデンを約１００から４５０ｐｐｍ（ｐａｒｔｓ　ｐｅｒ　ｍｉｌｌｉｏｎ）そして油溶性の第二級ジアリールアミンを約７５０から５，０００ｐｐｍの量で用いた組み合わせが酸化を抑制するに非常に有効であることと、この組み合わせを用いると摩擦改良剤性能が改良されることでこの抗酸化性能が増補されることをここに見い出した。このモリブデンは第二級ジアリールアミン類と相乗的に働いて酸化制御を有意に改良する。このモリブデン化合物は、酸化制御性が優れていることに加えてまた摩擦改良剤としても働くことで、大きな燃料経済性を与える。
【０００４】
潤滑油では種々のモリブデン化合物と芳香族アミン類を含有する潤滑剤組成物が用いられてきた。このような組成物では、モリブデン化合物の一部として活性硫黄または燐が入っており、追加的に金属添加剤が用いられており、本発明で用いるのとは異なる種々のアミン添加剤が用いられており、そして／またはそれに入っているモリブデンとアミンの濃度

は本発明で得る相乗的結果を示す濃度ではない。

【０００５】

１９６６年１１月１５日付けでＥｓｓｏに与えられた米国特許第３，２８５，９４２号には、グリコールとモリブデン酸塩の錯体の製造が開示されており、その錯体は潤滑油で用いるに有用である。

【０００６】

１９８３年７月１９日付けでＬ．ｄｅ　Ｖｒｉｅｓ他に与えられた米国特許第４，３９４，２７９号には、潤滑油用の抗酸化性添加剤組み合わせが開示されており、その組み合わせは、（ａ）酸性モリブデン化合物と塩基性窒素化合物と二硫化炭素を反応させることで調製した活性硫黄含有モリブデン化合物を（ｂ）芳香族アミン化合物と一緒にすることで作られている。

【０００７】

１９８９年５月２３日付けでＡｍｏｃｏ　Ｃｏｒｐに与えられた米国特許第４，８３２，８５７号には、潤滑油組成物で用いるための過塩基（ｏｖｅｒｂａｓｅｄ）モリブデンアルカリ土類金属およびアルカリ金属分散液の製造方法が開示されている。

【０００８】

１９８９年７月１１日付けでＷ．Ｃ．Ｗａｒｄに与えられた米国特許第４，８４６，９８３号には、第一級アミン類を用いて製造したモリブデン含有ヒドロカルビルジチオカルバメート類が開示されており、これは潤滑油に抗摩耗、抗酸化、極圧および摩擦特性を与える。ここでも再び、そのモリブデン化合物は、それが有する欠点の中でもとりわけ、活性硫黄を実質的量で含有している。

【０００９】

１９８９年１２月２６日付けでＲ．Ｔ．Ｖａｎｄｅｒｂｉｌｔ　Ｃｏ．に与えられた米国特許第４，８８９，６４７号には、潤滑油組成物で用いるための有機モリブデン錯体が開示されている。

【００１０】

１９９２年８月１１日付けでＲ．Ｔ．Ｖａｎｄｅｒｂｉｌｔ　Ｃｏ．に与えられた米国特許第５，１３７，６４７号には、燃料および潤滑油組成物で用いるためのモリブデン錯体が開示されている。

【００１１】

１９９２年９月１日付けでＧａｌｌｏ他に与えられた米国特許第５，１４３，６３３号には、有機モリブデン錯体を含有する潤滑油のための超塩基性添加剤が開示されている。

【００１２】

１９９５年３月２３日付けのＷＯ９５／０７９６２（Ａ．Ｒｉｃｈｉｅ他）には、自動車またはトラック用エンジンで用いるためのクランクケース用潤滑剤組成物が開示されており、これには銅とモリブデンと芳香族アミン類が入っている。上記公開では銅を使用する必要があることに加えて、それにはモリブデンおよびアミンに関して幅広い範囲の濃度が示されてはいるが上記公開の実施例でモリブデンと一緒に用いられたアミン濃度は本発明で相乗的であることを確認した範囲から大きく外れている。また、この引用文献に含まれているモリブデン化合物の多くは活性硫黄、燐および他の元素を含有しており、そしてそのアミン類には、本発明のカルボン酸モリブデンとは相乗性を示さないことを確認した第一級アミンなどの如き化合物が含まれている。

【００１３】

１９９５年３月２３日付けのＷＯ９５／０７９６３（Ｈ．Ｓｈａｕｂ他）には、高度に硫黄化したモリブデン化合物と、芳香族基を少なくとも１つ有する種々の第二級芳香族アミン類が開示されており、それらは、潤滑油用の抗酸化性添加剤として用いられた時に相乗的抗酸化効果を生み出すためのものである。そこでも再び、そのモリブデン化合物は活性硫黄を含有している。

【００１４】

１９９５年３月２３日付けのＷＯ９５／０７９６６（Ｊ．Ａｔｈｅｒｔｏｎ他）には、種

々のモリブデン化合物（活性硫黄を有する化合物をいくつか含む）と特定の有機燐化合物とアミン系抗酸化剤とフェノール系抗酸化剤を特定比率で含有するエンジンオイル用潤滑剤が開示されている。

【００１５】

【発明の要約】

本発明は、１つの面において、（ａ）潤滑油を主要量で含有し、（ｂ）活性硫黄を実質的に含まない油溶性モリブデン化合物をモリブデン量が約１００から４５０ｐｐｍになる量で含有しそして（ｃ）油溶性の第二級ジアリールアミンを約７５０から５，０００ｐｐｍの量で含有する潤滑組成物に向けたものである。

【００１６】

本発明は、別の面において、活性硫黄を実質的に含まないモリブデン化合物と第二級ジアリールアミンを上述した濃度で潤滑剤に組み込むことで潤滑剤の抗酸化性および摩擦特性を改良する方法に向けたものである。

【００１７】

本発明は、更に別の面において、溶媒と約２．５から９０重量パーセントの量の、活性硫黄を実質的に含まない油溶性モリブデン化合物と油溶性第二級ジアリールアミンの組み合わせを含有する潤滑油濃縮物に向けたものであり、ここで、該モリブデン化合物由来のモリブデン対ジアリールアミンの重量比は、この濃縮物中、アミン１部当たり約０．０２０から０．６０部のモリブデンである。

【００１８】

本発明は、更に別の面において、活性硫黄を実質的に含まない油溶性モリブデン化合物（約１００から４５０ｐｐｍ）と第二級ジアリールアミン（７５０から５，０００ｐｐｍ）を潤滑組成物中で混合することで調製した潤滑組成物に向けたものである。

【００１９】

本発明は、さらなる面において、約１０から９７．５部の溶媒に活性硫黄を実質的に含まない油溶性モリブデン化合物と油溶性第二級ジアリールアミンを全体で２．５から９０部溶解させることで調製した潤滑油濃縮物に向けたものである。

【００２０】

さらなる面において、本発明の種々の組成物および方法で用いるモリブデン化合物は実質的に硫黄を含まない。

【００２１】

本発明の組成物は、潤滑剤、例えば自動車およびトラックのクランクケース用潤滑剤ばかりでなくトランスミッション用潤滑剤などとして多様な用途を有する。

【００２２】

本発明の鍵となる利点は、このモリブデン／ジアリールアミンの組み合わせが多機能的性質を有することと、性能の利点を得るに必要な処理レベルが比較的低いことである。この添加剤組み合わせは、油に酸化制御と摩擦制御の両方を与える。これにより、酸化保護および摩擦特性を補足する必要性が低くなり、添加剤パッケージ全体のコストが低くなると思われる。用いる処理レベルが低くなることでさらなるコスト低減が得られる。

【００２３】

【発明の詳細な記述】

本発明で用いるモリブデン化合物は、潤滑剤または調合した潤滑剤パッケージに可溶で実質的に活性硫黄を含まない如何なるモリブデン化合物であってもよい。「可溶」または「油溶性」は、化合物が通常のブレンド条件下で油に溶解するか或は可溶化して潤滑油またはそれの濃縮物の中に入り込むことを意味する。「活性」硫黄は、完全には酸化されていない硫黄である。活性硫黄は、これを油中の使用すると更に酸化して、より高い酸性を示すようになる。例示として、二価に硫黄の如き硫黄は活性硫黄である一方、スルホン酸塩基中の硫黄は完全に酸化されており、従って不活性な硫黄である。しかしながら、このモリブデン化合物に全ての硫黄を実質的に含めないのが好適である。「実質的に含まない」は、モリブデン化合物が当該材料を含有する量が約０．５重量％未満であることを意味し

、例えば活性硫黄の量が一般に腐食に有意に加わるに充分な量でないことを意味する。いくつかの市販モリブデン化合物はしばしば硫黄を混入物として約１，０００ｐｐｍの如き多い量で含有している可能性があり、そして時として、活性硫黄が２，０００ｐｐｍの如き多い量で存在し得る。このような少量は、しばしば、必要な種々の材料を処理している時にそれが混入することに由来する。「アルクフェニル」または「アルカリール」は、それぞれアルキル置換基を有するフェニルまたはアリール基を意味する。

【００２４】

本発明では、モリブデン源、例えばモリブデン酸アンモニウム、アルカリおよびアルカリ土類金属のモリブデン酸塩、三酸化モリブデンおよびアセチルアセトンモリブデンなどと、活性水素化合物、例えばアルコール類およびポリオール類、第一級および第二級アミン類およびポリアミン類、フェノール類、ケトン類、アニリン類などとから調製した油溶性モリブデン化合物を、ジアリールアミン類と組み合わせて用いることができる。以下に、実質的に活性硫黄を含んでいなくて本発明でジアリールアミン類と組み合わせて用いることができるモリブデン化合物の例をいくつか挙げる。

【００２５】

１．　１９６６年１１月１５日付けの米国特許第３，２８５，９４２号でＰｒｉｃｅ他が記述した如きグリコールとモリブデン酸塩の錯体。

【００２６】

２．　１９８８年５月２３日付けの米国特許第４，８３２，８５７号（これは引用することによって全体が本明細書に組み入れられる）でＨｕｎｔ他が開示および請求した如き、モリブデンを含有する過塩基アルカリ金属およびアルカリ土類金属のスルホン酸塩、フェナートおよびサリチル酸塩組成物。このＨｕｎｔ他の化合物に入っている硫黄は油中で抗酸化保護を与えない、即ちその硫黄の活性は上記添加剤が示す過塩基性で失活している。実際、モリブデンを含まないスルホン酸塩は油中でプロ劣化剤（ｐｒｏ－ｄｅｇｒａｄａｎｔｓ）として働くことが一般に知られている（Ｔ．Ｃｏｌｃｌｏｕｇｈ著「Ａｔｍｏｓｐｈｅｒｉｃ　Ｏｘｉｄａｔｉｏｎ　ａｎｄ　Ｓｔａｂｉｌｉｚａｔｉｏｎ」、４９頁）。モリブデンを含まない過塩基スルホン酸塩を添加する主要目的は洗浄性を与えることにある。Ｈｕｎｔ他が記述している如き過塩基スルホン酸モリブデンをジアリールアミンと組み合わせて用いると、この組み合わせは潤滑剤に相乗的抗酸化保護を与えると期待される。このモリブデンを含有する過塩基アルカリ土類金属およびアルカリ金属のスルホン酸塩、フェナートおよびサリチル酸塩は下記を含む方法で製造される：

（ａ）スルホン酸塩、フェナートおよびサリチル酸塩から成る群から選択される化合物（上記化合物は過塩基のアルカリ土類もしくはアルカリ金属化合物である）を反応ゾーンに導入し、（ｂ）上記反応ゾーンに溶媒を加えることで上記化合物を溶解させて混合物Ａを生じさせ、（ｃ）上記混合物Ａを１２０度Ｆの高温またはそれ以下の温度に加熱し、（ｄ）モリブデン化合物の水溶液を１２０度Ｆの温度またはそれ以下の温度で調製し、（ｅ）上記モリブデン化合物の上記水溶液を上記混合物Ａに撹拌しながら約１５分またはそれ以下の時間で添加することで混合物Ｂを生じさせ、（ｆ）上記モリブデン化合物が入っている上記混合物Ｂを２２０度Ｆの温度またはそれ以上の温度の非極性化合物に４０分以下の時間内に添加しその添加中その結果として生じる混合物Ｃを少なくとも２２０度Ｆの温度にし、（ｇ）上記モリブデン化合物が入っている上記混合物Ｃの温度を高くして約２４０度Ｆから約３００度Ｆにすることで上記水と上記非極性化合物を塔頂留出物として追い出すことで水が入っていない組成物を得、（ｈ）上記水が入っていない組成物に非極性化合物を追加的量で加えることで上記組成物を希釈して濾過または遠心分離で上記組成物を透明にし、（ｉ）上記透明にした組成物を約３００度Ｆから約４００度Ｆの温度に加熱することで溶媒および上記非極性化合物を除去して過塩基モリブデン含有アルカリ土類金属もしくはアルカリ金属化合物を含む生成物を回収する。

【００２７】

３．　１９８９年１２月２６日付けの米国特許第４，８８９，６４７号でＲｏｗａｎ他が記述しているように、脂肪油とジエタノールアミンとモリブデン源を反応させることで製

造されるモリブデン錯体。
【００２８】
４．　１９９２年８月１１日付けの米国特許第５，１３７，６４７号でＫａｒｏｌが記述しているように脂肪酸と２－（２－アミノエチル）アミノエタノールから製造されるモリブデン含有化合物。
【００２９】
５．　１９９２年９月１日付けの米国特許第５，１４３，６３３号でＧａｌｌｏ他が記述しているようにアミン類、ジアミン類、アルコキシル化アミン類、グリコール類およびポリオール類から製造される過塩基モリブデン錯体。
【００３０】
６．　１９９５年５月２日付けの米国特許第５，４１２，１３０号でＫａｒｏｌが記述している如き２，４－ヘテロ原子置換－モリブデナ－３，３－ジオキサシクロアルカン類。
【００３１】
モリブデン塩、例えばカルボン酸塩などが好適な群のモリブデン化合物である。本発明で用いるモリブデン塩は完全に脱水された状態（製造中に水を完全に除去）か或はある程度脱水された状態のものであってもよい。これらは、同じアニオンの塩類であるか或は混合塩類であってもよく、混合塩は、２種以上の酸を用いて生じさせた塩であることを意味する。適切なアニオン類の例として、塩化物、カルボン酸塩、硝酸塩、スルホン酸塩、または他の全てのアニオンを挙げることができる。
【００３２】
カルボン酸モリブデンは如何なる有機カルボン酸からも誘導可能である。カルボン酸モリブデンは、好適には、モノカルボン酸、例えば炭素原子を約４から３０個有するモノカルボン酸のモリブデン塩である。このような酸は炭化水素脂肪族、脂環式または芳香族のカルボン酸であってもよい。炭素原子を約４から１８個有する脂肪族酸の如きモノカルボン酸が好適であり、特にアルキル基が炭素原子を約６から１８個有するモノカルボン酸が好適である。脂環式酸は一般に炭素原子を４から１２個有する可能性がある。芳香族酸は一般に縮合環を１つまたは２つ含んでいて炭素原子を７から１４個有する可能性があり、これのカルボキシル基は環に結合しているか或は結合していなくてもよい。このカルボン酸は炭素原子を約４から１８個有する飽和もしくは不飽和脂肪酸であってもよい。このカルボン酸モリブデンを製造する時に使用可能なカルボン酸の例のいくつかには、酪酸、吉草酸、カプロン酸、ヘプタン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロデカン酸、ナフテン酸、フェニル酢酸、２－メチルヘキサン酸、２－エチルヘキサン酸（オクチル酸）、スベリン酸、カプリル酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、リノレイン酸、ヘプタデカン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ノナデカン酸、エイコサン酸、ヘンエイコサン酸、ドコサン酸およびエルカ酸などが含まれる。
【００３３】
カルボン酸モリブデンの製造に関しては数多くの方法が文献に報告されており、例えば１９８６年６月３日付けでＵｓｕｉに与えられた米国特許第４，５９３，０１２号および１９７１年５月１１日付けでＢｅｃｋｅｒに与えられた米国特許第３，５７８，６９０号（これらは両方とも引用することによって全体が本明細書に組み入れられる）などに報告されている。このＵｓｕｉの特許には、モリブデン酸アンモニウムとカルボン酸を有機アミンの存在下で水を除去しながら指定高温で反応させることで炭化水素可溶塩（カルボン酸モリブデニル）を製造することが記述されている。米国特許第３，５７８，６９０号では、酸化モリブデン、ハロゲン化モリブデン、アルカリ金属のモリブデン酸塩、アルカリ土類のモリブデン酸塩、モリブデン酸アンモニウムまたはモリブデン源の混合物とカルボン酸を水を除去しながら高温で反応させることでカルボン酸モリブデンを製造している。
【００３４】
この油溶性カルボン酸モリブデンの正確な組成は多様であり得る。文献の大部分において、このような化合物をカルボン酸モリブデンと呼んでいる。これらはまたカルボン酸モリ

ブデン塩、カルボン酸モリブデニル（MoO_2^{2+}）およびカルボン酸モリブデニル塩、モリブデンのカルボン酸塩およびカルボン酸のモリブデン塩とも呼ばれている。

【００３５】

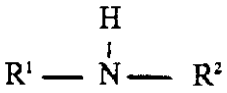
本潤滑剤組成物に入れるモリブデン化合物由来のモリブデン濃度は、顧客の要求および用途に応じて多様であり得る。実際に添加するモリブデン量は、潤滑組成物で望まれる最終モリブデンレベルを基準にした量である。本発明では、潤滑油組成物（これは追加的添加剤を含有するように調合されていてもよい）の重量を基準にして約１００から４５０ｐｐｍの量でモリブデンを用い、好適には、潤滑油組成物の重量を基準にして約１００から２５０ｐｐｍ、特に１２５から２５０ｐｐｍの量でモリブデンを用いる。添加剤の量、例えばモリブデンを与えるカルボン酸モリブデンなどの量は、調合もしくは未調合の潤滑油組成物の全重量を基準にした量である。

【００３６】

第二級ジアリールアミン類はよく知られている抗酸化剤であり、本発明で用いる第二級ジアリールアミン類の種類に関しては特別な制限がない。この第二級ジアリールアミン抗酸化剤は、好適には、一般式：

【００３７】

【化１】



【００３８】

［式中、

R^1およびR^2は、各々独立して、炭素原子を６から３０個有する置換もしくは未置換アリール基を表す］

で表される。この場合のアリールの置換基の例として、脂肪族炭化水素基、例えば炭素原子を約１から２０個有するアルキルなど、ヒドロキシ、カルボキシルまたはニトロを挙げることができ、例えばアルカリール基はそのアルキル基中に炭素原子を７から２０個有する。このアリールは、好適には置換もしくは未置換のフェニルまたはナフチル、特にアリール基の１つまたは両方がアルキル、例えば炭素原子を４から１８個有するアルキルなどで置換されているフェニルもしくはナフチルである。更に、両方のアリール基が置換されているのが好適であり、例えばアルキル置換フェニルが好適である。

【００３９】

本発明で用いる第二級ジアリールアミン類は、上記式で示される構造（この構造では窒素原子が分子中に１個のみ示されている）以外の構造を有するものであってもよい。従って、この第二級ジアリールアミンは、例えば第二級窒素原子を有することに加えてその窒素原子の１つにアリール基が２つ付いている種々のジアミン類の場合のように、少なくとも１つの窒素にアリール基が２つ結合していることを条件として異なる構造のものであってもよい。本発明で用いる第二級ジアリールアミン類は、好適には、モリブデン化合物が存在していなくても潤滑油中で抗酸化性を示す。

【００４０】

本発明で用いる第二級ジアリールアミン類は調合したクランクケース用油パッケージに溶解すべきである。本発明で用いることができる第二級ジアリールアミン類の例のいくつかには、ジフェニルアミン、種々のアルキル置換ジフェニルアミン類、即ち３－ヒドロキシジフェニルアミン、Ｎ－フェニル－１，２－フェニレンジアミン、Ｎ－フェニル－１，４－フェニレンジアミン、ジブチルジフェニルアミン、ジオクチルジフェニルアミン、ジノニルジフェニルアミン、フェニル－アルファ－ナフチルアミン、フェニル－ベーター－ナフチルアミン、ジヘプチルジフェニルアミン、および主にｐ置換のスチレン化ジフェニルアミンなどが含まれる。

【００４１】

本潤滑組成物に入れる第二級ジアリールアミンの濃度は、顧客の要求および用途に応じて

多様であり得る。本潤滑組成物で実際に用いるジアリールアミンの濃度は、約７５０ｐｐｍから５，０００ｐｐｍ（即ち０．０７５から０．５重量％）の範囲であり、この濃度は好適には１，０００から４，０００ｐｐｍ、特に約１，２００から３，０００ｐｐｍ（重量）である。この量が７５０ｐｐｍ未満であると効果がほとんどないか或は最小限になる一方で、この量が５，０００ｐｐｍを越えると経済的でない。

【００４２】

この第二級アミンの量を基準にしたモリブデンの量を好適には特定の範囲内に入れるべきである。このモリブデン量は、潤滑油組成物において、アミン１重量部当たり約０．０２０から０．６重量部でなければならない。この比は、好適には、アミン１部当たり約０．０４０から０．４０部のモリブデン、特にアミン１部当たり約０．０５から０．３部のモリブデンになるであろう。このモリブデンとアミンの全量は、１種または２種以上のモリブデンもしくはアミン化合物から供給可能である。

【００４３】

潤滑油の組成は顧客および具体的な用途を基準にして大きく変化し得る。この油は、一般に、潤滑用鉱油を７５から９５重量％、ポリマー状の粘度指数改良剤を０から１０重量％、および添加剤パッケージを約５から１５重量％（重量パーセント）含むように調合した油である。上記添加剤パッケージは一般に下記の成分を含有する：

（ａ）分散剤

この分散剤は、高分子量の炭化水素鎖に結合している窒素または酸素極性基を有する非金属添加剤である。この炭化水素鎖が炭化水素ベースストック（ｂａｓｅ　ｓｔｏｃｋ）に関する溶解性を与える。この分散剤は油の劣化生成物をその油の中に懸濁した状態で保持する機能を果す。通常用いられる分散剤の例には、コポリマー類、例えばポリメタアクリレート類、およびスチレンマレイン酸エステルコポリマー類など、置換スクシナミド類、ポリアミンのスクシナミド類、ポリヒドロキシこはく酸エステル、置換マンニッヒ塩基および置換トリアゾール類などが含まれる。この分散剤を一般に約４．０から８．５重量％の範囲の量で仕上げ油中に存在させる。

【００４４】

（ｂ）洗浄剤

この洗浄剤は、帯電した極性基を有する金属添加剤、例えばスルホン酸塩またはカルボン酸塩などであり、これらは脂肪族、環状脂肪族またはアルキル芳香族鎖といくつかの金属イオンを有する。この洗浄剤は、エンジンのいろいろの表面から堆積物を持ち上げることでそれの機能を果す。通常用いられる洗浄剤の例には、中性および過塩基のアルカリおよびアルカリ土類金属スルホン酸塩、中性および過塩基のアルカリおよびアルカリ土類金属フェナート類、硫化フェナート類、過塩基のアルカリ土類サリチル酸塩、ホスホン酸塩、チオピロホスホン酸塩およびチオホスホン酸塩などが含まれる。この洗浄剤を一般に約１．０から２．５重量％の量で仕上げ油中に存在させる。

【００４５】

（ｃ）ＺＤＤＰ類

このＺＤＤＰ類（ジヒドロカルビルジチオ燐酸亜鉛）は、調合された潤滑剤中で最も通常に用いられる抗摩耗添加剤である。この添加剤は、金属表面と反応して新しい表面活性化合物（この化合物はこれ自身が変形することで元々のエンジン表面を保護する）が生じることでそれの機能を果す。抗摩耗添加剤の他の例には、トリクレジルホスフェート、ジラウリルホスフェート、硫化テルペン類および硫化脂肪などが含まれる。このＺＤＤＰはまた抗酸化剤としても機能する。このＺＤＤＰを一般に約１．０から１．５重量％の量で仕上げ油中に存在させるが、これを使用する場合、これを実質的により低い濃度、例えば０．５重量％の濃度で使用することも可能である。環境上の関心からＺＤＤＰのレベルを低くするのが望ましい。

【００４６】

（ｄ）抗酸化剤

モリブデンを含まない油の場合、この油を酸化劣化から保護する目的で、ジヒドロカルビ

ルジチオ燐酸亜鉛に加えて他の抗酸化剤も用いられる。この補足的抗酸化剤の量はベースストックの酸化安定性に応じて変化することになるであろう。仕上げオイル中の典型的な処理レベルは約１．０から２．５重量％で変化し得る。一般的に用いられる補足的抗酸化剤には、ヒンダードフェノール類、ヒンダードビスフェノール類、硫化フェノール類、アルキル化ジフェニルアミン類、硫化オレフィン類、アルキルスルフィド類およびジスルフィド類、ジアルキルジチオカルバメート類およびフェノチアジン類などが含まれる。ジフェニルアミン類と一緒にカルボン酸モリブデンを含める場合、このような補足的抗酸化剤を用いる必要性がなくなる。しかしながら、酸化安定性が低い油または非常に苛酷な条件を受ける油の場合、補足的抗酸化剤を含めてもよい。

【００４７】

本発明の潤滑油成分は、潤滑剤として用いられる如何なる合成または天然油からも選択可能であり、例えば火花点火および圧縮点火内燃機関、例えば自動車およびトラックのエンジン、海洋および鉄道用ディーゼルエンジンなどのクランクケース用潤滑油で用いられる如何なる合成または天然油からも選択可能である。合成ベースオイルには、ジカルボン酸のアルキルエステル、ポリグリコール類およびアルコール類、ポリ－アルファ－オレフィン類（ポリブテン類を含む）、アルキルベンゼン類、燐酸の有機エステル類およびポリシリコンオイルなどが含まれる。

【００４８】

天然ベースオイルには潤滑用鉱油が含まれ、これらは原油産地に関して幅広く多様であり、例えばそれらがパラフィン系であるか、ナフテン系であるか或はパラフィン系とナフテン系の混合であるかに関して幅広く多様である。

【００４９】

潤滑油のベースストックは、便利に、１００℃で約２．５から約１５ｃＳｔ（即ちmm^2／秒）、好適には約２．５から約１１ｃＳｔ（即ちmm^2／秒）の粘度を有する。

【００５０】

本発明では、ポリマー状の粘度指数改良剤（ＶＩＩ）成分を用いてもよく、このような成分は、如何なる公知粘度指数改良剤からも選択可能である。このＶＩＩが果す機能は、粘度が温度に伴って変化する割合を低くする機能である、即ちこれは、低温においてエンジンオイルの粘度上昇を最小限にする一方で、高温において粘度をかなり高くする。粘度指数改良剤の例には、ポリイソブチレン類、ポリメタアクリレート類、エチレン／プロピレンコポリマー類、ポリアクリレート類、スチレン／マレイン酸エステルコポリマー類および水添スチレン／ブタジエンコポリマー類などが含まれる。

【００５１】

今までに述べた潤滑剤用添加剤に加えて、時には、主要な成分が果さない特殊な機能を果す他の補足的添加剤を用いる必要がある。このような追加的添加剤には、流動点降下剤、腐食抑制剤、防錆剤、消泡剤および補足的摩擦改良剤などが含まれる。

【００５２】

本発明の潤滑油組成物は、モリブデン添加剤と第二級ジアリールアミン添加剤を潤滑油組成物に添加することで製造可能である。調合したオイルの場合、この組成物にまた追加的添加剤、例えば分散剤、洗浄剤、ジヒドロカルビルジチオ燐酸亜鉛およびさらなる追加的抗酸化剤などを含有させることも可能である。この成分を添加する方法も順も決定的でない。また、このモリブデン添加剤とアミン添加剤の組み合わせを濃縮物として潤滑油に添加することも可能であり、この場合、この濃縮物にその残りの添加剤を含有させてもよい或は含有させなくてもよい。

【００５３】

この潤滑油濃縮物に溶媒を含有させそして本発明のモリブデン添加剤とアミン添加剤の組み合わせを約２．５から９０重量パーセント（重量％）、好適には５から７５重量％含有させる。この溶媒は炭化水素油、例えば潤滑用鉱油または合成油の溶媒であってもよい。この濃縮組成物に入れるモリブデン対アミンの比は、アミン１重量部当たり約０．０２から０．６重量部のモリブデン、好適にはアミン１重量部当たり約０．０４から０．４重量

部のモリブデンである。この濃縮物に、本発明のモリブデン添加剤およびアミン添加剤に加えて、本技術分野で通常な如き追加的添加剤、例えば分散剤、洗浄剤およびジヒドロカルビルジチオ燐酸亜鉛などを入れることも可能である。

【００５４】

石油添加剤産業では、最近、調合したクランクケース用油に特定の添加剤を入れることが制限および／または限定され得る傾向が大いにある。鍵となる傾向は、油に入れる燐のレベルを低くする動き、燃料経済性に関する新しい要求、そして油検定用エンジン試験条件をより厳しくしようとする動きである。このような変化は、油を酸化に対して保護する時に現在用いられている特定の抗酸化性添加剤がもはや有効でなくなるかもしれないことを示している。本明細書で開示するモリブデン／ジアリールアミンを基とする抗酸化剤混合物はこのような要求に対して１つの解決法を与える。更に、潤滑剤に由来する燐が、触媒コンバーターで用いられる触媒の毒になることで、その触媒コンバーターが充分な効果を果すのを邪魔する傾向があることに関心がもたれている。また、活性硫黄を含有するモリブデン化合物を含む活性硫黄含有抗酸化剤は銅を腐食することが知られている。このことは一般に公知であり、Ｔ．Ｃｏｌｃｌｏｕｇｈが「Ｌｕｂｒｉｃａｔｉｏｎ Ｏｉｌ Ｏｘｉｄａｔｉｏｎ ａｎｄ Ｓｔａｂｉｌｉｚａｔｉｏｎ」、Ｇ．Ｓｃｏｔｔ編集、１９９３、Ｅｌｓｅｖｉｅｒ Ｓｃｉｅｎｃｅ ＰｕｂｌｉｓｈｅｒｓのＩＩ巻、第１章、「Ａｔｍｏｓｐｈｅｒｉｃ ｏｘｉｄａｔｉｏｎ ａｎｄ Ａｎｔｉｏｘｉｄａｎｔｓ」の中で開示している。

【００５５】

本発明のモリブデン化合物は、好適には、実質的に燐を含まずかつ実質的に活性硫黄を含まず、そして特に好適には、このモリブデン化合物は、活性を示すか否かに拘らず硫黄を実質的に含まない。

【００５６】

以下に示す実施例は本発明およびそれの有利な特性の例示である。本実施例に加えて本出願中の他の場所において、部およびパーセントは特に明記しない限り、すべて重量部および重量パーセントである。

【００５７】

【実施例】

実施例１

この実施例では、以下に、ＳＡＥグレードの５Ｗ－３０型モーターオイルにナフテン酸モリブデンとジフェニルアミンを調合すると抗酸化相乗効果が現れることを示す。この実施例ではまたこの抗酸化挙動が他の金属に比較してユニークであることも示す。

【００５８】

表Ｉに示すように、ＳＡＥグレードの５Ｗ－３０型モーターオイルに、１種類のジフェニルアミン抗酸化剤といろいろな種類の油溶性金属をブレンドした。このブレンド物に入れたただ１つの追加的抗酸化剤はジアルキルジチオ燐酸亜鉛であった。Ｊ．Ａ．ＷａｌｋｅｒおよびＷ．Ｔｓａｎｇが「示差走査熱量測定による潤滑油の特徴付け」、ＳＡＥ Ｔｅｃｈｎｉｃａｌ Ｐａｐｅｒ Ｓｅｒｉｅｓ、８０１３８３（１９８０年１０月２０－２３日）で記述した如き加圧示差走査熱量測定（ＰＤＳＣ）で油の酸化安定性を測定した。油サンプルをアセチルアセトン鉄（ＩＩＩ）触媒（５５ｐｐｍのＦｅ）で処理し、これをアルミニウム製の開放ハーメティックパン（ｈｅｒｍｅｔｉｃ ｐａｎ）に２ミリグラム（ｍｇ）入れて分析を行った。ＤＳＣセルを５００ｐｓｉの空気で加圧し、下記の加熱順にプログラムした：（１）周囲温度から１６５℃に上昇させ、（２）２℃／分で１６５℃から１７５℃に上昇させ、（３）１７５℃で等温。発熱による熱放出が観察されるまで、この油サンプルを１７５℃に保持した。この発熱による熱放出は酸化反応の指標である。この実験の開始時から発熱による熱放出までの時間を酸化誘導時間と呼び、これは、その油が示す酸化安定性の尺度である（即ち、その油の酸化安定性は、この酸化誘導時間が長ければ長いほど高い）。全油を重複して評価し、その結果の平均を取った。表Ｉに示すように、ナフテン酸モリブデンとジフェニルアミンの両方を含有する油サンプルが最も長い

酸化誘導時間を示した。この油サンプルにはまた他の金属も入っている。この油が示す改良された酸化安定性に他の金属が貢献する可能性を排除する目的で、Ｇ．Ｅ．Ｐ．Ｂｏｘ、Ｗ．Ｇ．ＨｕｎｔｅｒおよびＪ．Ｓ．Ｈｕｎｔｅｒ著「Ｓｔａｔｉｓｔｉｃｓ ｆｏｒ Ｅｘｐｅｒｉｍｅｎｔｓ」、１９７８、Ｊｏｈｎ Ｗｉｌｅｙ ＆Ｓｏｎｓに記述されているように、この酸化誘導時間のデータを主要効果および相互作用効果に関して解析した。その結果を表ＩＡに示す。この結果は下記を示している：

１． この油が改良された酸化安定性を示すのは、主に、ナフテン酸モリブデンとジフェニルアミンが存在していることによるものである。

【００５９】

２． ナフテン酸モリブデンとジフェニルアミンの間に強力な相互作用効果、即ち相乗効果が存在すること。

【００６０】

この油が示す酸化安定性に対して他の金属が示す効果は非常に小さいか、或はマイナスの効果である。加うるに、他の金属とジフェニルアミンは全く相互作用効果を示さないか、或はマイナスの相互作用効果を示す。

【００６１】

以下の表ＩおよびＩＡにおいて、Ｃｅ Ｎａｐはナフテン酸セシウムであり、Ｃｏ Ｎａｐはナフテン酸コバルトであり、Ｎｉ Ｏｃｔはカプリル酸ニッケルであり、そしてＭｏ Ｎａｐはナフテン酸モリブデンである。金属添加剤の濃度を金属のｐｐｍで表す。ＤＰＡはジノニルジフェニルアミンであり、これを重量パーセントで表し、例えば０．１重量％は１，０００ｐｐｍである。誘導時間は、平均として分で表すＤＳＣ誘導時間である。

【００６２】

【表１】

表Ｉ

モーターオイルブレンド物のＰＤＳＣ誘導時間

油番号　ＳＡＥグレードの５Ｗ－３０型モーターオイル中の添加剤濃度＊

	Ce Nap	Co Nap	Ni Oct	Mo Nap	DPA	加工油（重量%）	誘導時間
1	0	0	0	0	0.10	1.50	41.8
2	200	0	0	0	0.00	1.27	16.5
3	0	200	0	0	0.00	1.27	26.4
4	200	200	0	0	0.10	0.83	26.5
5	0	0	200	0	0.00	1.35	16.1
6	200	0	200	0	0.10	0.92	28.1
7	0	200	200	0	0.10	0.92	33.5
8	200	200	200	0	0.00	0.68	22.7
9	0	0	0	200	0.00	1.27	24.7
10	200	0	0	200	0.10	0.83	60.1
11	0	200	0	200	0.10	0.83	62.5
12	200	200	0	200	0.00	0.60	34.6
13	0	0	200	200	0.10	0.92	72.4
14	200	0	200	200	0.00	0.68	26.0
15	0	200	200	200	0.00	0.68	40.9
16	200	200	200	200	0.10	0.25	54.2

【００６３】

＊　調合クランクケース用油はベースオイルを８３．２重量％、ポリマー状粘度指数改良剤を６．２重量％、無灰分散剤を６．９重量％、カルシウムとナトリウムとマグネシウムの過塩基および中性洗浄剤を２．１重量％、およびジアルキルジチオ燐酸亜鉛を１．２重量％含有する。

【００６４】

表ＩＡ

ＰＤＳＣ酸化誘導時間に対する主要効果および相互作用効果

ファクターおよび相互作用	主要効果 (分)	相互作用効果 (分)
Ce Nap	－6.2	
Co Nap	2.0	
Ni Oct	0.1	
Mo Nap	20.5	
DPA	21.4	
Ce Nap と Co Nap		－0.2
Ce Nap と Ni Oct		－1.8
Ce Nap と Mo Nap		－0.2
Co Nap と Ni Oct		0.2
Co Nap と Mo Nap		0.3
Ni Oct と Mo Nap		2.8
Mo Nap と DPA		9.4
Ni Oct と DPA		－0.8
Co Nap と DPA		－8.4
Ce Nap と DPA		－4.1

実施例２

表ＩＩに示すように、ＳＡＥグレードの５Ｗ－３０型モーターオイルに、ナフテン酸モリブデンとアルキル置換ジフェニルアミン（Ａｍｏｃｏ　Ｐｅｔｒｏｌｅｕｍ　Ａｄｄｉｔｉｖｅｓ　Ｃｏｍｐａｎｙから入手可能なＡｍｏｃｏ　１８７Ｎ）をブレンドした。このブレンド物に入れたただ１つの追加的抗酸化剤はジアルキルジチオ燐酸亜鉛であった。実施例１に記述した如き加圧示差走査熱量測定（ＰＤＳＣ）で油の酸化安定性を測定した。また、この油に以下に示す熱油酸化試験も受けさせた。各モーターオイル２５グラム（ｇ）に、ナフテン酸鉄（ＩＩＩ）（Ｆｅ含有量６重量％）を５．５５重量％およびキシレンを９４．４５重量％含有する触媒混合物を０．８ｇブレンドした。この油の中に、温度を１６０℃に維持しながら乾燥空気を１０リットル（Ｌ）／時（ｈ）の割合で７２時間吹き込んだ。この油を冷却し、そして新しい油と酸化を受けた油の間の粘度変化パーセントを４０℃で測定した。油の粘度変化パーセントが低いことは、油の劣化が低いこと、従って添加剤による酸化制御が良好であることを示している。全油を重複して評価し、その結果の平均を取った。ＰＤＳＣの結果および熱油酸化試験の結果を表ＩＩに示す。このＰＤＳＣの結果および熱油酸化試験の結果は両方とも、ナフテン酸モリブデン（Ｍｏ－Ｎａｐ）とアルキル置換ジフェニルアミン（Ａ－１８７Ｎ）を組み合わせて用いるとこの添加剤を個別に用いた場合に比較して優れた酸化制御が得られることを示している。ナフテン酸モリブデンとジフェニルアミンの組み合わせを含有させたサンプルの測定酸化誘導時間値は予測値より有意に高いことを注目されたい。この予測値は、ナフテン酸モリブデンとジフェニルアミンの間に相乗効果が存在していないとした場合、即ちこの添加剤が互いに独立して働く場合に観察されるであろう値である。個々の添加剤によって向上する誘導時間値を加算することで予測値を計算する。測定誘導時間値の方が予測値よりずっと高いことは

、ナフテン酸モリブデン／ジフェニルアミンが相乗効果を有することを明らかに示している。以下に示す表ＩＩでは、ナフテン酸モリブデンの濃度をモリブデンのｐｐｍで表す一方、Ａ－１８７Ｎアミンの濃度を重量パーセントで表す、即ち０．１重量％は１，０００ｐｐｍに等しい。ＰＤＳＣに従う酸化誘導時間（分で表す）を見出しが「誘導時間」の縦列に示す。ＯＩＴ予測応答（分で表す）を「予測時間」の縦列に示し、そして７２時間のＨＯＯＴで上昇した粘度値（％）は重複実験の平均であり、これを見出しが「粘度上昇率」の縦列に示す。

【００６５】

表ＩＩ

ＰＤＳＣおよび熱油酸化試験によるモーターオイルブレンド物*の酸化安定性

油番号	添加剤の濃度 Mo Nap (Moのppm)	A-187N (重量%)	加工油 (重量%)	誘導時間	予測時間	粘度上昇率
1	0	0.000	1.25	28.4	28.4	303.18
2	125	0.000	1.04	35.1	35.1	671.48
3	250	0.000	0.83	33.0	33.0	362.22
4	0	0.075	1.18	44.9	44.9	44.64
5	125	0.075	0.97	63.5	51.6	36.93
6	250	0.075	0.76	73.0	49.5	66.10
7	0	0.150	1.10	62.5	62.5	31.61
8	125	0.150	0.89	107.8	69.2	11.93
9	250	0.150	0.68	108.7	67.1	10.02

＊　調合クランクケース用油はベースオイルを８３．２重量％、ポリマー状粘度指数改良剤を６．２重量％、無灰分散剤を６．９重量％、カルシウムとナトリウムとマグネシウムの過塩基および中性洗浄剤を２．１重量％、およびジアルキルジチオ燐酸亜鉛を１．２重量％含有する。

【００６６】

実施例３

この実施例では、以下に、カルボン酸モリブデンと組み合わせて他の種類のアミン類、例えば特定の置換アミン類、二置換フェニレンジアミン類およびアルキルアミン類を用いても酸化制御が有効でないか或はその効果が小さいことを示す。

【００６７】

表ＩＩＩに示すようにそして以下に詳しく記述するように、ＳＡＥグレードの５Ｗ－３０型モーターオイル（実施例２に記述した如く調合したクランクケース用油）に、ナフテン酸モリブデンと種々のアミン類をブレンドした。このブレンド物に入れたただ１つの追加的抗酸化剤はジアルキルジチオ燐酸亜鉛であった。実施例１に記述した如き加圧示差走査熱量測定（ＰＤＳＣ）で油の酸化安定性を測定した。また、この油に実施例２に記述した熱油酸化試験も受けさせた。

【００６８】

熱油酸化試験の結果（小さい粘度変化パーセント）とＰＤＳＣ試験の結果（長期酸化誘導時間）は両方とも、ナフテン酸モリブデンとアルキル置換ジアリールアミン類を組み合わせた方がこの添加剤を個別に用いるよりも有効であることを示している。フェニル－ナフチルアミン類をナフテン酸モリブデンと組み合わせて用いると、これらはある程度の有効

性を示す。ナフテン酸モリブデンと組み合わせて用いた時に置換アニリン類、置換フェニレンジアミン類およびアルキルアミン類が示す効果はずっと小さかった。実際、熱油酸化試験の結果は、このような他のアミン類をナフテン酸モリブデンと組み合わせて用いるとその多くがプロ劣化効果を示す（粘度変化パーセントが油番号０より高くなる）ことを表している。

【００６９】

実施例３の試験結果を表ＩＩＩに示す。表ＩＩＩにおいて、第一縦列は試験に伴う試験番号である。見出しが「Ａ」の縦列にナフテン酸モリブデンの濃度を示し、これをモリブデンのｐｐｍで表す。残りの縦列「Ｂ」から「Ｊ」に濃度を重量パーセントで示し、ここで、縦列「Ｂ」はジノニルジフェニルアミンであり、縦列「Ｃ」はＡｍｏｃｏ　Ｐｅｔｒｏｌｅｕｍ　Ａｄｄｉｔｉｖｅｓ　Ｃｏｍｐａｎｙから商標Ａｍｏｃｏ　１８７Ｎで入手したアルキル置換ジフェニルアミンであり、「Ｄ」はフェニル－アルファ－ナフチルアミンであり、「Ｅ」はジ－ｓ－ブチルフェニレンジアミンであり、「Ｆ」は４－テトラデシルアニリンであり、「Ｇ」は２，５－ジ－ｔ－ブチルアニリンであり、「Ｈ」は２，６－ジイソプロピルアニリンであり、「Ｉ」はジ－ｎ－デシルアミンであり、そして「Ｊ」は加工油である。この試験の結果を表ＩＩＩＡに示し、この表において、表ＩＩＩの試験結果をそこで番号を付けた油サンプルの各々に関して示す。

【００７０】

【表２】

表ＩＩＩ

ナフテン酸モリブデンとアミン類を含有させたモーターオイルの酸化

油	ＳＡＥグレードの５Ｗ－３０型モーターオイル中の添加剤濃度＊									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
0	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.25
1	200	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.92
2	0	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.15
3	200	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.82
4	0	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.15
5	200	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.82
6	0	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.15
7	200	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.82
8	0	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	1.15
9	200	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.82
10	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	1.15
11	200	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.82
12	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	1.15
13	200	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.82
14	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	1.15
15	200	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.82
16	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	1.15
17	200	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.82

【００７１】

＊　調合クランクケース用油はベースオイルを８３．２重量％、ポリマー状粘度指数改良剤を６．２重量％、無灰分散剤を６．９重量％、カルシウムとナトリウムとマグネシウムの過塩基および中性洗浄剤を２．１重量％、およびジアルキルジチオ燐酸亜鉛を１．２重量％含有する。

【００７２】

表ＩＩＩＡ

油番号	ＰＤＳＣによる酸化誘導時間　重複実験の平均（分）	７２時間のＨＯＯＴによる粘度上昇率　重複実験の平均（％）
0	４１．８	５１０．６
1	５４．０	１６５０．２
2	７２．９	８９．３
3	１１１．２	５９．５
4	８１．８	６８．３
5	１０２．８	４８．８
6	６６．８	１２９．１
7	７４．３	１０２．２
8	６１．３	１５０．６
9	６２．６	４１７．３
１０	４０．８	７２８．１
１１	４１．８	１３８７．４
１２	４０．３	５３４．２
１３	４８．２	１０５８．８
１４	３４．２	４６３．２
１５	４６．２	５６１．７
１６	３９．９	３０５．０
１７	３９．７	９０５．８

実施例４

表ＩＶに示すように、ＳＡＥグレードの５Ｗ－３０型モーターオイルに、カプリル酸モリブデンとアルキル置換ジフェニルアミン（Ａｍｏｃｏ　Ｐｅｔｒｏｌｅｕｍ　Ａｄｄｉｔｉｖｅｓ　Ｃｏｍｐａｎｙから入手可能なＡｍｏｃｏ　１８７Ｎ）をブレンドした。このブレンド物に入れたただ１つの追加的抗酸化剤はジアルキルジチオ燐酸亜鉛であった。高往復数の往復リグ（Ｈｉｇｈ　Ｆｒｅｑｕｅｎｃｙ　Ｒｅｃｉｐｒｏｃａｔｉｎｇ　Ｒｉｇ）を用いて油の摩擦特性を測定した。この装置に備わっている温度調節鋼製鍋に油サンプルを１－２ｍＬ（ミリリットル）入れる。可動アームに取り付けた鋼製ボールを降下させて上記鍋の中に入れる。この組み立てた鋼製ボール／アームに４００ｇの荷重をかける。この組み立てた鋼製ボール／アームを１ｍｍ（ミリメートル）の路長に渡って２０Ｈｚで往復させる。このアームを往復させながら、摩擦係数を５秒毎に測定する。この試験を３分間継続することで約３０のデータ点の平均を取ることにより、所定試験でオイルが示す摩擦係数を測定する。この摩擦係数が低くなることは、その油の摩擦特性が改良されたことに相当する。各油に関して７０℃、１００℃および１３０℃で重複試験を実施した。各サンプルに関する平均摩擦係数および標準偏差（ＳＤ）を表ＩＶに示す。

【００７３】

油に入れるカプリル酸モリブデンの濃度を高くすると結果として摩擦特性が改良される（摩擦係数が低くなる）ことが表ＩＶから分かるであろう。標準油５（Ｒ５）は、通常の抗酸化剤が摩擦改良剤として示す効果はカプリル酸モリブデンほど高くないことを示してい

る。

【００７４】

表ＩＶにおいて、「Ｍｏ－Ｏｃｔ．」はカプリル酸モリブデンであり、「Ａ－１８７Ｎ」はアルキル置換フェニルアミンであり、「ｔ－Ｂｕ」はｔ－ブチルフェノールであり、そして「ＰＯ」は加工油である。

【００７５】

【表３】

表ＩＶ

高往復数の往復リグ試験を用いた時にモーターオイルブレンド物が示す摩擦特性

油	ＳＡＥグレードの5W-30型モーターオイル中の添加剤濃度				摩擦係数					
	Mo-Oct ppm	A-187N 重量%	t-Bu 重量%	P.O. 重量%	70 C	SD	100C	SD	130C	SD
R1	0	0	0	0	0.117	0.001	0.116	0.001	0.116	0.001
2	204	0.125	0	0.375	0.117	0.001	0.113	0.002	0.113	0.001
3	319	0.125	0	0	0.110	0.001	0.104	0.004	0.106	0.004
4	432	0.125	0	0	0.105	0.001	0.095	0.001	0.092	0.001
R5	0	0.125	0.70	0.375	0.125	0.001	0.128	0.002	0.127	0.003

【００７６】

実施例５

この実施例では、モリブデン／ジフェニルアミンの組み合わせが有益であるにはモリブデンを少なくとも１００ｐｐｍ用いる必要があることを示す。実施例６に示すように、このような向上した酸化性能はモリブデン量を極めて高いレベル（４００ｐｐｍ以上）にすると壊れ始める。

【００７７】

以下の表Ｖに示すように、ＳＡＥグレードの５Ｗ－３０型モーターオイルに、オクチル酸モリブデン（モリブデンを１３．０重量％含有）とアルキル置換ジフェニルアミン（Ａｍｏｃｏ　Ｐｅｔｒｏｌｅｕｍ　Ａｄｄｉｔｉｖｅｓ　Ｃｏｍｐａｎｙから入手可能なＡｍｏｃｏ　１８７Ｎ）をブレンドした。対照５Ｗ－３０モーターオイルには下記の添加剤が入っていた。

【００７８】

調合モーターオイル成分	重量％
ＺＤＤＰ	１．１
無灰分散剤	７．０
粘度指数改良剤	７．０
中性および過塩基洗浄剤	１．４
流動点降下剤	０．５
希釈用油	８３．０

以下に示す熱油酸化試験を用いて油の酸化安定性を測定した。各モーターオイル２５ｇに、ナフテン酸鉄（ＩＩＩ）（Ｆｅ含有量６重量％）を５．５５重量％およびキシレンを９４．４５重量％含有する触媒混合物を０．８ｇブレンドした。この油の中に、温度を１６０℃に維持しながら乾燥空気を１０Ｌ／ｈ（リットル／時）の割合で６４時間吹き込んだ。この油を冷却し、そして新しい油と酸化を受けた油の間の粘度変化パーセントを４０℃で測定した。油の粘度変化パーセントが低いことは、油の劣化が低いこと、従って添加剤による酸化制御が良好であることを示している。表Ｖ中の省略形「粘度上昇％」は、粘度が上昇したパーセントに関する。全油を重複して評価し、その結果の平均を取った。その結果を表Ｖに示す。

【００７９】

表Ｖ

熱油酸化試験によるモーターオイルブレンド物の酸化安定性

サンプル	アミン A-187N (重量％)	オクチル酸モリブデン Moのppm	ＨＯＯＴで７４時間後の粘度上昇率（％）	変化粘度上昇％
0	0.15	0	７０	0
1	0.15	５２	６９	－１
2	0.15	１０４	６８	－２
3	0.15	１５６	４９	－２１
4	0.15	２０８	４３	－２７
5	0.15	２６０	４６	－２４
6	0.15	３１２	３５	－３５
7	0.15	３６４	３２	－３８
8	0.15	４１６	２７	－４３
9	0.15	４６８	２３	－４７

この上に示した表の粘度結果は、モリブデン／ジアリールアミンの組み合わせが油の酸化安定性を改良する度合はモリブデンのレベルを１０４ｐｐｍにすると僅かのみであることを明らかに示している。しかしながら、モリブデンのレベルを１０４ｐｐｍより高くすると、例えば１５６ｐｐｍにすると、酸化制御で有意な改良が見られる。モリブデン含有量を１０４ｐｐｍから１５６ｐｐｍにした時に最大の改良が現れる。

【００８０】

実施例６

カプリル酸モリブデンのサンプルをパラフィン油で希釈し、５０℃で１時間ブレンドした後、加圧濾過装置を用いて濾過した。この濾過した油の測定モリブデン含有量は２．９１重量％であった。

【００８１】

この上に記述したように希釈および濾過したカプリル酸モリブデンサンプルとアルキル置換ジフェニルアミン（Ａｍｏｃｏ　Ｐｅｔｒｏｌｅｕｍ　Ａｄｄｉｔｉｖｅｓ　Ｃｏｍｐａｎｙから入手可能なＡｍｏｃｏ　１８７Ｎ）を以下の表ＶＩに示すようにＳＡＥグレードの５Ｗ－３０型モーターオイルにブレンドした。対照５Ｗ－３０モーターオイルはこの上の実施例５に示した成分を含有していた。実施例５に記述した熱油酸化試験を用いて油の酸化安定性を測定した。全油を重複して評価し、その結果の平均を取った。その結果を表ＶＩに示す。

【００８２】

表ＶＩ

熱油酸化試験によるモーターオイルブレンド物の酸化安定性

サンプル	アミン（重量%）	Moのｐｐｍ	粘度上昇率%	粘度変化%
1	0.125	0	55	0
2	0.125	204	35	－20
3	0.125	318	27	－28
4	0.125	432	133	78

この上に示した表ＶＩの粘度結果は、アミンを充分な量で存在させないでモリブデンの含有量を高くすることは油の酸化安定性に不利になることを明らかに示している。この実施例では３１８ｐｐｍのモリブデンと一緒にアミンを０．１２５％用いた時に良好な抗酸化保護が得られた。モリブデンのレベルを高くして４３２ｐｐｍにした時に油が示す酸化安定性は、これの濃度が低い時ほどには有効でなかった（粘度の上昇率が高かった）。

【００８３】

実施例７

本発明に従う一連の潤滑調合物をシーケンスＩＩＩＥ（Ｓｅｑｕｅｎｃｅ　ＩＩＩＥ）エンジンテストで試験した。このＩＩＩＥテストでは、２３１　ＣＩＤ（３．８リットル）のＢｕｉｃｋ　Ｖ－６エンジンを用いてこれを非常に高い油温度である１４９℃で６４時間高速（３，０００ｒｐｍ）運転した。このテストを用いて、エンジンオイルが酸化、増粘、スラッジ、ワニス、堆積物および摩耗を最小限にする能力を評価する。この調合物に粘度指数改良剤を７．０重量％、無灰分散剤を７．０重量％、ＺＤＤＰを１．１重量％、洗浄剤を１．４重量％、補足的添加剤を０．５重量％含有させ、その残りは鉱油であった。補足的抗酸化剤の添加量をエンジンテスト試験の結果と一緒に表ＶＩＩに示す。本発明における使用で開示する以下の表ＶＩＩの中で「フェノール系」と呼ぶヒンダード混合ｔ－ブチルフェノール抗酸化剤、並びに以下の表ＶＩＩで「アミン」と呼ぶ第二級アルキル置換ジフェニルアミンは商業的に入手可能である。この表に単に「Ａ」としても示す調合物Ａにはモリブデンを全く含有させなかった。この表で単に「Ｂ」として示す調合物Ｂに入れたモリブデン源は、Ｓｈｅｐｈｅｒｄ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙから入手可能なカプリル酸モリブデンである。この表で単に「Ｃ」として示す調合物Ｃに入れたモリブデン源は、ＯＭ　Ｇｒｏｕｐから入手可能なオクチル酸モリブデンである。ＴＶＴＭは、油の粘度が高過ぎて測定できなかったことを示しそしてＩＩＩＥエンジンにおける結果がひどく不合格であったことを表す。以下の表ＶＩＩで用いる省略形のいくつかは下記の通りである：「粘度上昇％@６４時間」は、６４時間で上昇した粘度のパーセントを意味し、「ＡＥスラッジ」はエンジンのスラッジ量の平均等級であり、「ＡＰＳワニス」はピストンスカートのワニス量の平均であり、「ＯＲＬ堆積物」はオイルリングランド（ｏｉｌ　ｒｉｎｇ　ｌａｎｄ）の堆積物量であり、「ＡＣ摩耗」はカムの摩耗の平均値であり、ＭＣ摩耗はカムの摩耗の最大値であり、そして「Ｌ」はリットルである。

【００８４】

表ＶＩＩ

モリブデン／第二級ジフェニルアミン抗酸化剤のシーケンスＩＩＩＥ評価

結果	合格限界	Ａ	Ｂ	Ｃ
フェノール系含有量（重量%）		0.7	0	0
アミン含有量（重量%）		0.1	0.125	0.2
モリブデン含有量（Moのppm）		0	458	115
粘度上昇%@６４時間	375(最大値)	TVTM	152	300
ＡＥスラッジ	9.2(最小値)	9	9.54	9.56
ＡＰＳワニス	8.9(最小値)	7.96	9.1	9.38
ＯＲＬ堆積物	3.5(最小値)	2.53	4.38	4.8
リング粘着(stuck ring)		2	2	1
ＡＣ摩耗	30(最大値)	7.2	7.8	6.5
ＭＣ摩耗	64(最大値)	15.0	12.00	11.00
油消費量（リットル）	5.1(最大値)	4.35	3.32	3.35

この上に示した表ＶＩＩの結果は、調合物Ａに入れた通常のフェノール系抗酸化剤はジフェニルアミンと組み合わせても粘度を制御するに有効でなくかつＩＩＩＥエンジンテストに合格させるに有効でないことを明らかに示している。調合物ＢおよびＣに入れたモリブデン／ジフェニルアミンの組み合わせは粘度制御およびエンジンテスト合格の両方で非常に有効である。

【００８５】

実施例８

この実施例では、追加的添加剤が入っていない潤滑剤中でもカルボン酸モリブデン／ジフェニルアミン組み合わせが有効であることを示す。アルキル置換ジフェニルアミン（Ａｍｏｃｏ Ｐｅｔｒｏｌｅｕｍ Ａｄｄｉｔｉｖｅｓ ＣｏｍｐａｎｙのＡ－１８７Ｎ）およびモリブデンＨＥＸ－ＣＥＭ（ＯＭ Ｇｒｏｕｐから入手）を表ＶＩＩＩに記述するようにＰｅｔｒｏ Ｃａｎａｄａ Ｐａｒａｆｌｅｘ ＨＴ１００（６５０Ｎ）ベースオイルにブレンドした。このサンプルに、実施例２に記述した熱油酸化試験（加熱時間を短くして７２時間から４０時間にすることのみを変えた）を受けさせた。この油を冷却し、そして新しい油と酸化を受けた油の間の粘度変化パーセントを４０℃で測定した。その結果を以下の表ＶＩＩＩに示す。

【００８６】

表ＶＩＩＩ

添加剤を添加していないベースオイルにモリブデンを存在させた場合と存在させなかった場合の熱油酸化

油番号	ベースオイル (重量%)	Ａ－１８７Ｎ (重量%)	Mo HEX－CEM (Moのｐｐｍ)	４０時間後の粘度変化%
1	９９.７５	0.２５	0	３１８
2	９９.６５	0.２５	１３０	－２
3	９９.５５	0.２５	２６０	1

カルボン酸モリブデンを第二級ジアリールアミンと組み合わせて用いると添加剤を添加していないベースオイルの酸化安定性が有意に改良されることがこの上の表ＶＩＩＩから分かるであろう。

【００８７】

実施例９

この実施例では、以下に、モリブデン化合物がカルボン酸塩でない時のモリブデンとジアリールアミンの間の抗酸化相乗効果を示す。

【００８８】

Ｒ．Ｔ．Ｖａｎｄｅｒｂｉｌｔ　Ｃｏｍｐａｎｙ，Ｉｎｃ．が供給しているＭｏｌｙｖａｎ　８５５［硫黄も燐も含まない有機アミドモリブデン錯体（ＣＡＳ登録番号６４７４２－５２－５）］、アルキル置換ジフェニルアミン（Ａｍｏｃｏ　Ｐｅｔｒｏｌｅｕｍ　Ａｄｄｉｔｉｖｅｓ　Ｃｏｍｐａｎｙから入手可能なＡｍｏｃｏ　１８７Ｎ）および加工油を、以下の表ＩＸに示すように、ＳＡＥグレードの５Ｗ－３０型モーターオイルにブレンドした。この実施例で用いた調合油は実施例１で用いた調合油と同じであった。このブレンド物に入れたただ１つの追加的抗酸化剤はジアルキルジチオ燐酸亜鉛であった。実施例１に記述した如き加圧示差走査熱量測定（ＰＤＳＣ）で油の酸化安定性を測定した。この油にまた実施例２に記述した熱油酸化試験（加熱時間を短くして７２時間から６４時間にすることのみを変えた）を受けさせた。全油を２回または３回評価してその結果の平均を取った。その結果を以下の表ＩＸに示す。ＰＤＳＣの結果および熱油酸化試験の結果は両方とも、有機アミドモリブデン錯体とアルキル置換ジフェニルアミンを組み合わせるとこの添加剤を個別に用いた時に比べて優れた酸化制御が得られることを示している。Ｍｏｌｙｖａｎ　８５５とアルキル置換ジフェニルアミンの組み合わせを含有させたサンプルの測定値は予測値より有意に高いことを注目されたい。この予測値は、Ｍｏｌｙｖａｎ　８５５とアルキル置換ジフェニルアミンの間に相乗効果が存在していないとした場合、即ちこの添加剤が互いに独立して働く場合に観察されるであろう値である。測定ＯＩＴ値の方が予測値よりずっと高いことは、この有機アミドモリブデン錯体／ジフェニルアミンが相乗効果を有することを明らかに示している。

【００８９】

表ＩＸ

油	Molyvan 855 添加重量% Moのppm	A-187N 添加重量%	加工油 添加重量%	誘導時間 (分)	予測ＯＩＴ (分)	粘度上昇率 (%)
A	0	0	1.25	26.6		201
B	0	0.1	1.15	59.4		42
C	0.272(200)	0	0.98	50.8		548
D	0.272(200)	0.1	0.88	106.2	83.6	25

本発明の特徴および態様は以下のとおりである。

【００９０】

１．　潤滑油を主要量で含有し、活性硫黄を実質的に含まない油溶性モリブデン化合物をモリブデン量が約１００から４５０ｐｐｍになる量で含有しそして油溶性の第二級ジアリールアミンを約７５０から５，０００ｐｐｍの量で含有する潤滑組成物。

【００９１】

２．　該モリブデン化合物がモリブデンのカルボン酸塩である第１項の組成物。

【００９２】

３．　該カルボン酸塩のアニオンが炭素原子を約４から３０個有する第２項の組成物。

【００９３】

４．　該カルボン酸塩が炭素原子数が約６から１８の脂肪族もしくは脂環式モノカルボン酸塩である第２項の組成物。

【００９４】

５．　該ジアリールアミンが各アリール基中に炭素原子を約６から３０個有する第２項の組成物。

【００９５】

６．　該アリール基の少なくとも１つが炭素原子数が７から３０のアルカリールである第５項の組成物。

【００９６】

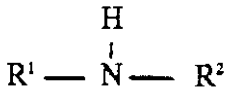
７．　両方のアリール基が炭素原子数が７から２０のアルカリールである第６項の組成物。

【００９７】

８．　該第二級ジアリールアミンが式：

【００９８】

【化２】



【００９９】

［式中、
R^1およびR^2は、各々独立して、炭素原子を約６から３０個有するアリール基を表す］
で表される第２項の組成物。

【０１００】

９．　該モリブデンのカルボン酸塩が硫黄を実質的に含まないで炭素原子数が約４から１８の脂肪族もしくは環状脂肪族酸の塩であり、該アミンが有するアリール基の各々がフェニル、ナフチル、アルクフェニル［ここで、これのアルキル部分は炭素原子を約４から１８個有する］およびアルクナフチル［ここで、これのアルキル部分は炭素原子を約４から１８個有する］から成る群から選択される一員であり、該モリブデンの量が約１００から３５０ｐｐｍであり、そして該アミンの量が約１，０００から４，０００ｐｐｍである第２項の組成物。

【０１０１】

１０．　該カルボン酸塩が炭素原子数が約６から１８の脂肪酸塩でありそして該アミンが有するアリール基の各々がアルクフェニルである第９項の組成物。

【０１０２】

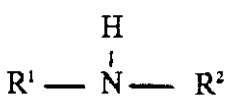
１１．　潤滑剤の抗酸化性および摩擦特性を改良する方法であって、該潤滑油中に、活性硫黄を実質的に含まないモリブデン化合物をモリブデン量が約１００から４５０ｐｐｍになる量で含有させそして油溶性の第二級ジアリールアミンを約７５０から５，０００ｐｐｍの量で含有させることを含む方法。

【０１０３】

１２．　該アミンが式：

【０１０４】

【化３】

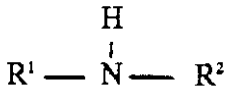


【０１０５】

［式中、
R^1およびR^2は、各々、各アルキル基中に炭素原子を約６から１８個有するアルクフェニルである］
で表されそして該モリブデン化合物がカルボン酸モリブデンである第１１項の方法。

【０１０６】
１３．　該カルボン酸モリブデンを炭素原子数が６から１８の酸から調製し、上記カルボン酸モリブデンが実質的に硫黄を含まず、このカルボン酸モリブデンに由来するモリブデン量が約１００から２５０ｐｐｍであり、そして該アミンの量が約１，２００から３，０００ｐｐｍである第１２項の方法。
【０１０７】
１４．　該カルボン酸塩を炭素原子数が６から１４の脂肪酸から調製する第１２項の方法。
【０１０８】
１５．　潤滑油濃縮物であって、活性硫黄を実質的に含まない油溶性カルボン酸モリブデンと油溶性第二級ジアリールアミンを全体で約２．５から９０重量部の量で溶媒に溶解させることで調製してモリブデン対アミンの重量比をアミン１部当たり約０．０２から０．６部のモリブデンにした潤滑油濃縮物。
【０１０９】
１６．　該溶媒が鉱油または合成油であり、該モリブデン対アミンの比がアミン１部当たり約０．０４から０．４部のモリブデンであり、該カルボン酸モリブデンが炭素原子数が約６から１８の脂肪族もしくは脂環式モノカルボン酸塩であり、該アミンが有するアリール基の少なくとも１つがアルキル基中に炭素原子を７から２０個有するアルカリールであり、そして上記カルボン酸モリブデンが硫黄を実質的に含まない第１５項の濃縮物。
【０１１０】
１７．　下記の添加剤：分散剤、洗浄剤およびジヒドロカルビルジチオ燐酸亜鉛、の１つ以上を更に存在させた第１５項の濃縮物。
【０１１１】
１８．　潤滑油組成物であって、活性硫黄を実質的に含まない油溶性モリブデン化合物と油溶性第二級ジアリールアミンを潤滑油組成物中で混合してこの油中のモリブデン濃度を上記組成物を基準にして約１００から４５０ｐｐｍにしそしてこの油中のアミン濃度を約７５０から５，０００ｐｐｍにすることで調製した潤滑油組成物。
【０１１２】
１９．　該モリブデン化合物が、アルカリ土類またはアルカリ金属のスルホン酸塩、フェナートおよびサリチル酸塩化合物から成る群から選択されるモリブデン含有過塩基組成物である第１８項の潤滑油組成物。
【０１１３】
２０．　該モリブデン含有過塩基組成物が、（ａ）スルホン酸塩、フェナートおよびサリチル酸塩から成る群から選択される過塩基のアルカリ土類もしくはアルカリ金属化合物を反応ゾーンに導入し、（ｂ）上記反応ゾーンに溶媒を加えることで上記化合物を溶解させて混合物Ａを生じさせ、（ｃ）上記混合物Ａを１２０度Ｆの高温またはそれ以下の温度に加熱し、（ｄ）モリブデン化合物の水溶液を１２０度Ｆの温度またはそれ以下の温度で調製し、（ｅ）上記モリブデン化合物の上記水溶液を上記混合物Ａに撹拌しながら約１５分またはそれ以下の時間で添加することで混合物Ｂを生じさせ、（ｆ）上記モリブデン化合物が入っている上記混合物Ｂを２２０度Ｆの温度またはそれ以上の温度の非極性化合物に４０分以下の時間内に添加しそしてこの添加中その結果として生じる混合物Ｃを少なくとも２２０度Ｆの温度にし、（ｇ）上記モリブデン化合物が入っている上記混合物Ｃの温度を高くして約２４０度Ｆから約３００度Ｆにすることで上記水と上記非極性化合物を塔頂留出物として追い出すことで水が入っていない組成物を得、（ｈ）上記水が入っていない組成物に非極性化合物を追加的量で加えることで上記組成物を希釈して濾過または遠心分離で上記組成物を透明にし、（ｉ）上記透明にした組成物を約３００度Ｆから約４００度Ｆの温度に加熱することで溶媒および上記非極性化合物を除去して過塩基モリブデン含有アルカリ土類金属もしくはアルカリ金属組成物を含む生成物を回収する、ことで調製したモリブデン含有過塩基組成物であり、そして該ジアリールアミンが式：
【０１１４】

【化４】



【０１１５】

［式中、
R^1およびR^2は、各々独立して、炭素原子を約６から３０個有するアリール基を表す］
で表される第１９項の潤滑油組成物。

【０１１６】

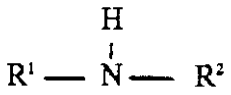
２１．　第１８項の潤滑組成物であって、

Ａ．　該モリブデン化合物が炭素原子数が６から１４の脂肪族カルボン酸モリブデンであり、上記カルボン酸モリブデンが活性硫黄を実質的に含まず、それの濃度が該組成物の約１００から３５０ｐｐｍであり、そして

Ｂ．　該ジアリールアミンが式：

【０１１７】

【化５】



【０１１８】

［式中、
R^1およびR^2は、各々独立して、炭素原子を約６から３０個有するアリール基を表す］
で表されそしてそれの濃度が該組成物の約１，０００から４，０００ｐｐｍである潤滑組成物。

【０１１９】

２２．　該カルボン酸モリブデンが炭素原子数が約６から１８の脂肪酸塩であり、そして該アミンが有するR^1およびR^2の各々が、フェニル、ナフチル、炭素原子をアルキル基中に約４から１８個有するアルクフェニル、および炭素原子をアルキル基中に約４から１８個有するアルクナフチルから成る群から選択される一員である第２１項の潤滑組成物。

【０１２０】

２３．　潤滑油濃縮物であって、約１０から９７．５部の溶媒に油溶性カルボン酸モリブデンと油溶性第二級ジアリールアミンを全体で約２．５から９０部溶解させることで調製して該カルボン酸モリブデンに由来するモリブデンの重量比をアミン１部当たり約０．０２から０．６部のモリブデンにし、ここで、該カルボン酸モリブデンが活性硫黄を実質的に含まない潤滑油濃縮物。

【０１２１】

２４．　該溶媒に洗浄剤が溶解している第２３項の濃縮物。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
Ｃ１０Ｎ 30/10 (2006.01) Ｃ１０Ｎ 30:06
Ｃ１０Ｎ 30:10

(72)発明者 マーク・トーマス・デブリン
アメリカ合衆国バージニア州２３２３３リツチモンド・ヘリングボーンプレイス１３３１２

合議体
審判長 原 健司
審判官 原田 隆興
審判官 井上 彌一

(56)参考文献 特開平５－１８６７８９号公報（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９５／０７９６２号パンフレット（WO，Ａ１）
国際公開第９５／０７９６６号パンフレット（WO，Ａ１）
特開平６－１００８８０号公報（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－１９７５３９号公報（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９５／０７９６３号パンフレット（WO，Ａ１）
特開平６－３１３１８３号公報（ＪＰ，Ａ）
特開平７－２８６１９０号公報（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－１８５３９２号公報（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C10M141/06