

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4005559号
(P4005559)

(45) 発行日 平成19年11月7日(2007.11.7)

(24) 登録日 平成19年8月31日(2007.8.31)

(51) Int. Cl.		F I	
C 1 O M 141/08	(2006.01)	C 1 O M 141/08	
C 1 O M 163/00	(2006.01)	C 1 O M 163/00	
F O 1 M 11/00	(2006.01)	F O 1 M 11/00	Z
C 1 O M 129/76	(2006.01)	C 1 O M 129/76	
C 1 O M 133/12	(2006.01)	C 1 O M 133/12	

請求項の数 12 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-530788 (P2003-530788)	(73) 特許権者	501230292
(86) (22) 出願日	平成14年9月19日 (2002.9.19)		アール. ティー. ヴァンダービルト カン
(65) 公表番号	特表2005-504142 (P2005-504142A)		パニー, インコーポレーテッド
(43) 公表日	平成17年2月10日 (2005.2.10)		アメリカ合衆国 コネチカット 0685
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/029712		6-5150, ノーウォーク, ウィンフイ
(87) 国際公開番号	W02003/027215		ールド ストリート 30
(87) 国際公開日	平成15年4月3日 (2003.4.3)	(74) 代理人	100082005
審査請求日	平成16年5月21日 (2004.5.21)		弁理士 熊倉 禎男
(31) 優先権主張番号	60/324, 158	(74) 代理人	100084009
(32) 優先日	平成13年9月21日 (2001.9.21)		弁理士 小川 信夫
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100084663
(31) 優先権主張番号	60/335, 877		弁理士 稲田 篤
(32) 優先日	平成13年11月15日 (2001.11.15)	(74) 代理人	100093300
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 浅井 賢治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良された酸化防止添加剤組成物及びそれを含む潤滑組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

大量の基油及び少量の酸化防止組成物を含む改良された沈殿制御のための潤滑組成物であって、前記酸化防止組成物が、以下の成分、

(1) 有機モリブデン錯体であって、

(a) 約1.0モルの12個以上の炭素原子を有する脂肪油、

(b) 約1.0~2.5モルのジエタノールアミン、及び

(c) 前記錯体の質量に基づいて約0.1~12.0%のモリブデンを生ずるのに十分なモリブデン源、

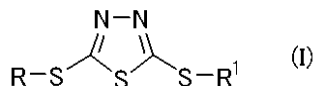
を約70 ~ 160 で反応させることにより調製された有機モリブデン錯体；

(2) (a) 一般式 X-NH-Y (式中、X及びYは、それぞれ独立に置換又は非置換のフェニル基を表し、前記フェニル基の置換基は、1~20個の炭素原子を有するアルキル基、アルキルアリール基、ヒドロキシ基、カルボキシ基及びニトロ基からなる群から選ばれ、前記フェニル基の少なくとも1つが1~20個の炭素原子を有するアルキル基で置換されている。) で示される第二アルキル化ジフェニルアミン；又は

(b) N-フェニル-ベンゼンアミンと2,4,4-トリメチルペンテンとの反応生成物、であるアルキル化ジフェニルアミン、及び

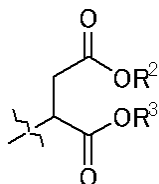
(3) (a) 下式(1)、

【化 1】



(式中、R及びR¹は、独立に、水素、アルキル、ヒドロキシルアルキル、アルキルチオ、フェニルアルキル、アルキル化フェニルアルキル、テルペン残基、及び次式、

【化 2】

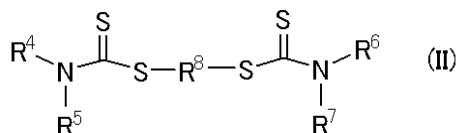


(式中、R²及びR³は、独立に水素、分岐もしくは直鎖状のアルキル基、及び環状脂肪族基からなる群から選択される。)

で示されるマレイン酸残基からなる群から選択され、そしてRとR¹の少なくとも1つは水素でない。)で示されるチアジアゾール；

(b)下式(II)、

【化 3】

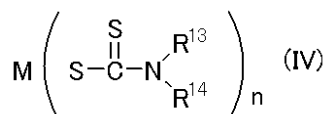


(式中、R⁴、R⁵、R⁶、及びR⁷が同一でも異なってもよくかつ1~13個の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり、かつ、

R⁸が、1~8個の炭素原子を有する直鎖又は分岐アルキレン基の脂肪族基である。)で示されるジチオカルバメート；及び

(c)下式(IV)、

【化 4】



(式中、R¹³及びR¹⁴は1~8個の炭素原子を有する分岐又は直鎖アルキル基を表し、Mは金属カチオンであり、nは金属カチオンの原子価に基づく整数である。)の金属ジチオカルバメートから成る群の1種以上として選択される硫黄化合物、

を含み、

前記潤滑組成物の質量合計に基づき、(1)の量が、約0.1~1.0質量%、(2)の量が、約0.1~5.0質量%であり、(3)の量が、0.05~2.5質量%であることを特徴とする潤滑組成物。

【請求項 2】

R及びR¹が、独立に水素、アルキル基、テルペン残基、及びマレイン酸残基からなる群から選択される請求項 1 に記載の潤滑組成物。

【請求項 3】

前記アルキル化ジフェニルアミンが、N-フェニル-ベンゼンアミンと2,4,4-トリメチルペンテンとの反応生成物から成り、また前記硫黄化合物が、ブタン二酸(4,5-ジヒドロ-5-チオキソ-1,3,4-チアジアゾール-2-イル)チオ-ビス(2-エチルヘキシル)エステル、メチレンビス-ジブチルジチオカルバメート及び亜鉛ジチオカルバメートの1種以上から成る、請求項 1 に記載の潤滑組成物。

【請求項 4】

さらに付加的な摩擦緩和剤、酸化防止剤、及び/又は銅腐食抑制剤を含む請求項 1 に記

10

20

30

40

50

載の潤滑組成物。

【請求項 5】

前記硫黄化合物が、約0.05-1.0質量%で存在する一般式(I)のチアジアゾールから成る請求項 1 に記載の潤滑組成物。

【請求項 6】

前記チアジアゾールが、ブタン二酸(4,5-ジヒドロ-5-チオキソ-1,3,4-チアジアゾール-2-イル)チオ-ビス(2-エチルヘキシル)エステルから成る請求項 5 に記載の潤滑組成物。

【請求項 7】

前記硫黄化合物が、約0.2-1.0%で存在する一般式(II)のジチオカルバメートから成る請求項 1 に記載の潤滑組成物。

【請求項 8】

前記ジチオカルバメートが、メチレンビス-ジブチルジチオカルバメートから成る請求項 7 に記載の潤滑組成物。

【請求項 9】

前記硫黄化合物が、約0.2-2.5%で存在する一般式(IV)の金属ジチオカルバメートから成る請求項 1 に記載の潤滑組成物。

【請求項 10】

前記金属ジチオカルバメートが、亜鉛ジチオカルバメートから成る請求項 9 に記載の潤滑組成物。

【請求項 11】

前記アルキル化ジフェニルアミンが、N-フェニル-ベンゼンアミンと2,4,4-トリメチルペンテンとの反応生成物から成る請求項 1 に記載の潤滑組成物。

【請求項 12】

エンジン中の沈殿を減少させる方法であって、エンジンを請求項 1 の潤滑組成物で潤滑する工程を含むことを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、改良された酸化防止効果を有する添加剤組成物及びその添加剤組成物を含む潤滑組成物に係る。これらの酸化防止添加剤組成物を、基油を加え潤滑組成物を形成すると、沈着物が低濃度となり、改良された銅腐食抑制及び摩擦性が得られる。

【背景技術】

【0002】

特定の有機モリブデン錯体が、抗摩擦性又は抗酸化性を含む望ましい潤滑性を有することは公知である。

ここで参考として組み込まれている、トーネンコーポレーション(Tonen Corporation)の米国特許第5,364,545号明細書は、3成分系として低い摩擦係数及び低減された銅腐食性を有する潤滑油組成物を記述している。その組成物は、(a)潤滑油原料(b)油組成物を基にして、0.01~10質量%のオキシモリブデン、モノグリセリド、及びオキシモリブデンジエタノールアミドからなる群から選択される少なくとも1つの有機モリブデン化合物、及び(c)油組成物に基づいて、0.5~7質量%のジチオリン酸亜鉛(ZnDTP)及びジチオカルバミン酸亜鉛からなる群から選択される少なくとも1つの有機亜鉛から構成される。

【0003】

トーネンコーポレーションの本発明は、記載された実施例から知るようにZnDTPを含む組成物を指向する。ZnDTPのような組成物は抗摩耗、金属不導体化、及び酸化防止剤として潤滑剤中で作用する。しかし、これらのリン酸金属塩化合物を使用すると、しばしば触媒コンバーターの毒となり、リン酸金属塩化合物を必要としない添加剤組成物が必要とされている。

ここで参考として組み込まれ、エチルコーポレーション(Ethyl Corporation)の米国特許第5,840,672号明細書は、3成分系として潤滑基油に対する抗酸化システムを記載し

10

20

30

40

50

ている。該成分はMOLYVAN（登録商標）855（有機アミドの有機モリブデン複合体）/ADPA（アルキル化ジフェニルアミン）/硫化イソブチレン及び/又は硫化フェノールからなる。本発明は(A)少なくとも1種の第二ジアリールアミン、(B)少なくとも1種の硫化オレフィン及び/又は硫化ヒンダードフェノール、及び(C)少なくとも1種の油溶性モリブデン化合物からなる酸化防止組成物に関する。

しかし、添加剤組成物において良好な、酸化防止系を有することは可能ではあるが、その添加組成物が加えられた潤滑組成物は、エンジンの運転中観測されるような高温にさらされると、容認できないレベルの沈殿又は微粉末が生じることは当業者に周知である。

【0004】

ここで参考として組み込まれる、R.T.Vanderbilt Company, Inc.の米国特許第6,017,858号明細書及び第6,369,005号明細書は、二成分相乗系に基づく有機モリブデン組成物及び潤滑組成物を記載している。該二成分相乗系は、(1)MOLYVAN（登録商標）855及び(2)1,3,4-チアジアゾール化合物、すなわちDTC(ジチオカルバメート)又はDTP(ホスホロジチオエート(phosphorodithioate))化合物である。本発明は、有機モリブデン錯体と、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール誘導体、ビスジチオカルバメートエステル、金属ジチオカルバメート(metal dithiocarbamate)、金属ホスホロジチオエート(metal phosphorodithioate)、及びホスホロジチオン酸エステルから選択される有機硫黄化合物とを含む、相乗的な抗摩擦組成物に関する。この有機モリブデン錯体は1モルの脂肪油、1.0~2.5モルのジエタノールアミン、及びモリブデン源の反応により得られる反応生成物である。

驚くべきことに、(1)有機モリブデン化合物、(2)アルキル化ジフェニルアミン、及び(3)(a)チアジアゾール(b)ジチオカルバメート、及び(c)(a)及び(b)の混合物の群から選択される硫黄含有化合物、からなる添加組成物が予想外の酸化防止特性を有することが発見された。さらに、本発明の添加組成物は、また潤滑組成物を形成すると、基油に加えられたとき、沈殿が低濃度となり、改良された銅腐食阻害性及び摩擦性が得られる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

(発明の概要)

本発明に従えば、次のものからなる改良された酸化防止添加組成物が提供される。

有機モリブデン化合物、

アルキル化ジフェニルアミン、及び

(3)(a)チアジアゾール、(b)ジチオカルバメート、及び(c)(a)と(b)との混合物からなる群から選択された硫黄化合物

さらに、上述の改良された酸化防止添加剤組成物を含む潤滑組成物が提供される。

本発明の酸化防止添加剤組成物が基油に添加されて潤滑組成物とする、沈殿が低濃度となり、改良された銅腐食阻害性及び摩擦特性が示される。

【0006】

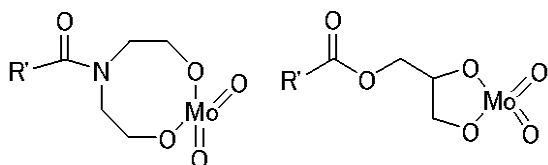
(発明の詳細な説明)

(1)有機モリブデン化合物

有機モリブデン錯体は、1モルの脂肪油、約1.0~2.5モルのジエタノールアミン、錯体の質量に基づいて約0.1~12.0%のモリブデンを生じるのに十分なモリブデン源を高温で(即ち室温より高い)反応させることによって得られる。約70~160の温度範囲が本発明の態様の例では検討されている。本発明の有機モリブデン成分は、ここに参考として組み込まれている米国特許番号4,889,647に示される凝縮法により、脂肪油、ジエタノールアミン、及びモリブデン源が連続反応して得られ、コネチカット州(CT)ノーウォーク(Norwalk)に所在するR.T.Vanderbilt Company, Inc. より Molyvan（登録商標）855として市場で入手可能である。本反応により反応混合物を得る。主成分は次の構造式を有すると信じられている。

【0007】

【化1】



【0008】

式中、R'は、脂肪油残基を表す。本発明の態様は少なくとも12個の炭素原子を含み、22個以上の炭素原子を含んでも良い、高級脂肪酸のグリセロールエステルである脂肪油である。そのようなエステルは一般に植物性及び動物性油として知られている。有用な植物性油脂の例はココナツ、トウモロコシ、綿の実、アマニ油、落花生、大豆、及びひまわりの種から由来する。同様に、獣脂等の動物性油脂を使ってもよい。モリブデン源は脂肪油及びジエタノールアミンの中間反応生成物と反応しエステル型モリブデン錯体を形成できる酸素含有モリブデン化合物でもよい。モリブデン源は、特にモリブデン酸アンモニウム、酸化モリブデン、及びそれらの混合物を含む。

10

【0009】

(2)アルキル化ジフェニルアミン(ADPA)

アルキル化ジフェニルアミンは広く入手可能な潤滑油用の酸化防止剤である。本発明におけるアルキル化ジフェニルアミンの1つの可能な態様は、米国特許第5,840,672号明細書に示されているような第二アルキル化ジフェニルアミンであり、ここで参考として組込まれている。これらの第二アルキル化ジフェニルアミンは式X-NH-Yにより示され、X及びYはそれぞれ独立に、置換又は未置換のフェニル基を表し、前記フェニル基の置換基は、1~20個の炭素原子を有するアルキル基、アルキルアール基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、及びニトロ基を含み、少なくとも1つのフェニル基は、1~20個の炭素原子からなるアルキル基で置換される。本発明において使用される別の可能なADPAは、N-フェニル-ベンゼンアミン及び2,4,4-トリメチルペンテンの反応生成物である。市場において入手可能なADPAを使用することも可能である。前記ADPAは、R.T.Vanderbilt Company, Inc.により製造されたVANLUBE(登録商標)SL、DND、NA、81及び961、及びUniroyal Chemicalにより製造されたNaugalube(登録商標)640、680、438L及び、Ciba-Geigyにより製造されたIrganox(登録商標)L-57及びL-67、及びLubrizolにより生産されたLubrizol 5150A&Cを含む。

20

30

【0010】

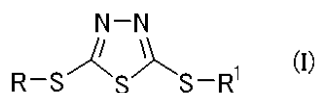
(3)硫黄化合物

(a)チアジアゾール

次式Iの1,3,4-チアジアゾールは、ここで参考として組み込まれている米国特許第4,761,482号明細書及び米国特許第4,880,437号明細書で開示されている方法により調製できる。

【0011】

【化2】



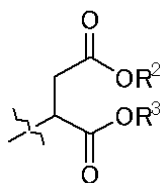
40

【0012】

ここで、R及びR¹は、独立に、水素、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルキルチオ基、フェニルアルキル基、アルキル化フェニルアルキル基、テルペン残基、及び、次式で示されるマレイン酸残基からなる群から独立に選択される。

【0013】

【化3】



【0014】

(式中、 R^2 及び R^3 は、水素、分岐又は直鎖アルキル基、及び環状脂肪族基からなる群から独立に選択される。)

R 及び R^1 の少なくとも1つは水素でない。

10

本発明の態様は、1~50個の炭素原子を有するアルキル基を含み、該アルキル基は分岐又は直鎖いづれでもよく、ヒドロキシル基又はアリール基で置換されてもよい。本発明の別の態様は、 R 及び R^1 が1~22個の炭素原子を含むであり、分岐又は直鎖どちらでもよい。本発明のさらなる態様は、 R 及び R^1 が一緒になってアルキル基、及びアルキルチオ基中に合計で少なくとも22個の炭素原子をアルキル基及び/又はアルキルチオ基を含む化合物を含む。

【0015】

本発明のテルペン残基の態様は、ピネン、及びリモネンに由来するテルペンを含む。

本発明のマレイン酸残基の態様は、 R^2 及び R^3 が独立に1~22個の炭素原子のアルキル基又は C_5 - C_7 -シクロアルキル基であるマレイン酸残基を表す。さらなる態様は、結合される

20

R^2 及び R^3 の炭素原子の合計が8~44個の炭素原子である。
市場において入手可能なチアジアゾール誘導体は、R.T. Vanderbilt Companyから製造されたVANLUBE(登録商標)871(アルキルポリカルボキシレート2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール)、CUVAN(登録商標)826(2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール)、及びCUVAN(登録商標)484(アルキルチアジアゾール)である。

(b)ジチオカルバメート

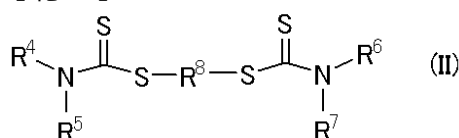
(i)ビスジチオカルバメート

次式IIのビスジチオカルバメートは、ここで参考として組み込まれている米国特許第4,648,985号明細書に示されている既知の化合物である。

【0016】

30

【化4】



【0017】

この化合物は、同一でも異なってもよく、1~13個の炭素原子を有するヒドロカルビル基である、 R^4 、 R^5 、 R^6 、及び R^7 により特徴付けられる。

本発明の態様には、式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 、及び R^7 が同一又は異なる、1~8個の炭素原子を有する分岐又は直鎖のアルキル基であるビスジチオカルバメートが含まれる。

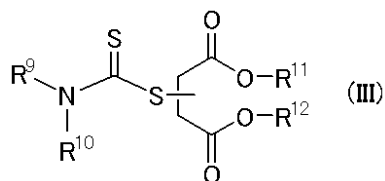
40

R^8 は、1~8個の炭素原子を含む直鎖及び分岐のアルキレン基のような脂肪族基である。 R^8 の態様は、R.T.Vanderbilt Company, IncからVANLUBE(登録商標)7723として市場で入手可能なメチレンビス(ジブチルジチオカルバメート)がある。

(ii)無灰(ashless)のジチオカルバメートエステル

【0018】

【化5】



【0019】

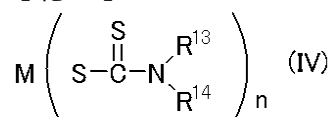
式IIIの化合物は、同一又は異なる、1~13個の炭素原子を有するヒドロカルビル基であるR⁹、R¹⁰、R¹¹、及びR¹²により特徴付けられる。VANLUBE（登録商標）732（ジチオカルバメート誘導体）、及びVANLUBE（登録商標）981（ジチオカルバメート誘導体）は市場において、R.T.Vanderbilt Company, Incから入手可能である。

10

(iii) 金属ジチオカルバメート (Metal Dithiocarbamate)

【0020】

【化6】



【0021】

式IVのジチオカルバメートは公知化合物である。調製方法の1つはここで参考として組み込まれている米国特許第2,492,314号明細書に開示されている。式IV中のR¹³、及びR¹⁴は1~8個の炭素原子を有する分岐及び直鎖アルキル基を表し、Mは金属カチオンnは金属カチオンの原子価に基づく整数である（例えば、ナトリウム(Na+)に対してn=1であり、亜鉛(Zn²⁺)に対してはn=2である等である）。モリブデンジチオカルバメート工程は、米国特許番号第3,356,702号明細書、第4,098,705号明細書、第5,627,146号明細書に示されており、それぞれここで参考として組み込まれている。置換はそれぞれのアルキル基において8~13個の範囲の炭素原子の分岐又は直鎖として示されている。

20

本発明の態様には、アンチモン、亜鉛、及びモリブデンジチオカルバメートである金属ジチオカルバメートが含まれる。

本発明の組成物に関して、合計の潤滑組成物の質量%として上述成分の含量範囲に対して種々の態様が以下に示されている。

30

【0022】

【表1】

成分	態様1 (%)	態様2 (%)	態様3 (%)
組成物の合計 (1)+(2)+(3)	0.15-12.0	0.40-8.5	0.75-3.5
(1)有機モリブデン化合物	0.05-3.0	0.10-2.0	0.15-1.0
(2)ADPA	0.05-5.0	0.1-2.0	0.20-1.5
(3)硫黄含有化合物*	0.05-4.0	0.20-2.5	0.40-1.0
(a)チアジアゾール	0-4.0	0-2.5	0-1.0
(b)ジチオカルバメート	0-4.0	0-2.5	0-1.0

40

【0023】

チアジアゾール、ジチオカルバメート、それらの混合物

本発明は、ホスホラスジチオホスフェイト (phosphorous dithiophosphate) 化合物に有用である。

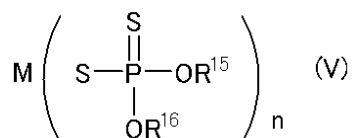
本発明におけるホスホラスジチオホスフェイト (phosphorous dithiophosphate) の態様は次のものを含む。

金属ホスホロジチオエート (Metal phosphorodithioate)

50

【0024】

【化7】

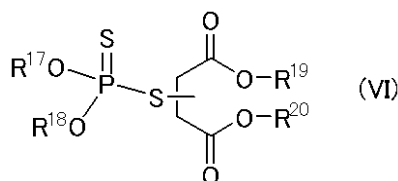


式Vの金属ホスホロジチオエートは公知であり、市場において入手可能な物質である。1つの調製方法は米国特許第4,215,067号明細書に教示されており、ここに参考として組み込まれている。(Mとnは、金属ジチオカルバメートに対して上述で定義された通りである。)R¹⁵及びR¹⁶は、1~22を有する分岐又は直鎖アルキル基を表し、脂肪油から由来しても良く、その態様は亜鉛ホスホロジチオエートである。式Vの金属イオンは、周期表IIA、IIIA、VA、VIA、IB、IIB、VIB及びVIIIの群から選択しても良い。この化合物のアミン塩はまた本発明の有用な相乗物である。そのようなアミン塩の態様にはアルキルアミン、及び混合したアルキルアミンから調製されたものが含まれる。さらなる態様には、脂肪酸アミンのアミン塩が含まれる。

10

(2)ホスホロジチオエート(Phosphorodithioate)エステル

【化8】



20

式VIのホスホロジチオエートエステルは公知化合物である。製造方法の1つはここで参考として導入する米国特許第3,567,638号明細書に開示されている。R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰は同一又は異なりかつ分岐又は直鎖のアルキル基でよい。本発明の態様は1~8個の炭素原子を含む分岐又は直鎖アルキル基を含む。

ホスホロジチオエート(ジチオホスフェートとしても知られている)化合物、又はジチオホスフェート化合物の混合物の範囲は、0.05-2.00%、0.5-1.50%、及び0.3-0.8%(各々の割合は組成物の合計質量を基にしたパーセントである。)である。

本発明の酸化防止潤滑剤組成物は任意に追加の摩擦緩和剤、酸化防止剤、及び/又は銅腐食阻害剤を含む。

30

任意に添加してもよい摩擦緩和剤の態様は、ここで参考として組み込まれている米国特許第4,792,410号明細書及び第5,110,488号明細書の実施例にみられ、脂肪族ホスファイト、脂肪酸アミド、脂肪族エポキシド、ボレート化脂肪族エポキシド(borated fatty epoxide)、脂肪族アミン、グリセロールエステル、ボレート化グリセロールエステル(borated glycerol ester)、アルコキシ化脂肪族アミン、ボレート化アルコキシ化脂肪族アミン(borated alkoxyated fatty amine)、脂肪酸の金属塩、硫化オレフィン、脂肪族イミダゾリン、及びそれらの混合物を含む。

任意に追加してよい抗酸化剤の態様はヒンダードフェノール酸化防止剤、第二芳香族アミン酸化防止剤、硫化フェノール酸化防止剤、油性銅化合物、リン含有酸化防止剤、有機硫化物、ジスルフィド、及びポリスルフィドを含む。

40

任意に追加してよい銅腐食阻害剤の態様は、チアゾール、トリアゾール、及びチアジアゾールを含む。そのような化合物の例示態様は、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、オクチルトリアゾール、デシルトリアゾール、ドデシルトリアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール、2-メルカプト-5-ヒドロカルビルチオ-1,3,4-チアジアゾール、2-メルカプト-5-ヒドロカルビルジチオ-1,3,4-チアジアゾール、2,5-ビス(ヒドロカルビルチオ)-1,3,4-チアジアゾール、及び2,5-ビス(ヒドロカルビルジチオ)-1,3,4-チアジアゾールを含む。

有機モリブデン化合物、アルキル化ジフェニルアミン、及び硫黄化合物は個別に基油に加えて、本発明の潤滑組成物を形成し、又は予め混合して組成物を形成しそれを基油に加

50

えてもよい。結果として得られた潤滑組成物は基油の主量（すなわち少なくとも90%質量）及び添加組成物の副量（すなわち10%質量未満）から成るはずである。

【実施例1】

【0025】

表1及び2において、本発明は米国特許第5,840,672号明細書で教示された組成物（比較例1及び4）と比較する。表1及び2では、それぞれ異なる硫黄化合物を有する発明の組成物が公知化合物と比較された。実施例2及び5は、比較例1及び4の対応する3成分の等価な質量%を維持した発明の組成物である。すなわち、これらの組成物（実施例2を1と、実施例5を4と比較）は、硫化イソブチレンかチアアジアゾールかという硫黄成分を除いて同一である。示されているとおり、硫黄化合物が異なる点を除けば、実施例3及び6は比較例1及び4と同一である。しかしこれらの場合、硫黄化合物及びこの化合物の量は組成物毎に異なるが、それぞれの実施例の硫黄の量は同じである。従って、この第二群は用いられた硫黄化合物における差異の効果を硫黄の存在量とは独立に説明する。

10

【0026】

表1 - 潤滑組成物における添加組成物の試験

（有機モリブデン化合物、アルキル化ジフェニルアミン、及びチアアジアゾール）

この下記の表は本発明の添加組成物の例を、硫黄化合物の代わりに硫化イソブチレンを利用した米国特許第5,840,672号明細書の実施例（比較例1及び4）と比較するものである。

すべての試験は一般的に、以下の括弧に示されたASTM試験方法に従って実施した。

20

【0027】

30

【表 2】

	1	2	3	4	5	6
有機モリブデン(Molyvan (登録商標) 855)	0.16	0.16	0.16	0.40	0.40	0.40
アルキル化ジフェニルアミン(Vanlube (登録商標) 81)	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
硫化イソブチレン(Vanlube (登録商標) SB)	0.40	-	-	0.40	-	-
チアジアゾール(Vanlube (登録商標) 871)	-	0.40	0.93	-	0.40	0.93
分散剤 TC9596A 91-4284	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
基油 (群II Base Blend)	94.24	94.24	93.71	94.00	94.00	93.47
TEOST (沈殿試験)	74.4	61.5				
銅腐食、24時間@121°C-(ASTM D-130)	4a	3b				
圧力差動走査熱量測定(Pressure Differential Scanning Calorimetry(PDSC)による潤滑油の酸化誘導時間(分)、3.45MPa(500psi)@210°C-(ASTM D6186)						
試験1	11.6	15.9	13.9			
試験2	14.3	12.5	12.4			
試験3	17.1	13.9	9.8			
試験4	14.8	12.8	13.8			
試験5	15.6	-	-			
試験6	12.2	-	-			
平均(分)	14.3	13.8	12.5			
T-1000薄膜酸素取込(Thin-Film Oxygen Uptake)-TFOUT毎分-(ASTM D4742)						
	160	117	470			
	172	230	530			
	-	185	-			
平均、分	166	177	500			
T-999Falex No.1 低圧@ 9.1kg(20lb)、90分						
摩擦係数:@ 90分				0.0220 0.0160	0.0150	0.0075

【0028】

実施例 2 及び 3 では、比較例 1 に比較して、沈殿物が減少し、抗酸化特性が改良された。実施例 5 及び 6 は比較例 4 に比例して還元摩擦係数を示す。

表 2 - 潤滑組成物における添加組成物の試験(有機モリブデン化合物、アルキル化ジフェニルアミン、及びジチオカルバメート)

下記の表は、本発明の添加組成物の例(実施例 8、10、及び 11)を、硫黄化合物の代わりに硫化イソブチルを利用する米国特許第 5,840,672 号明細書(比較例 7 及び 9)と

10

20

30

40

50

比較するものである。

すべての試験は一般的に、以下の括弧に示されたASTM試験方法に従って実施した。

【 0 0 2 9 】

【表 3】

	7	8	9	10	11
有機モリブデン(Molyvan (登録商標) 855)	0.16	0.16	0.40	0.40	0.40
アルキル化ジフェニルアミン(Vanlube (登録商標) 81)	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
硫化イソブチレン(Vanlube (登録商標) SB)	0.40	-	0.40	-	-
メチレンビス (ジブチル) ジチオカルバメート(Vanlube (登録商標) 7723)	-	0.40	-	0.40	0.93
分散剤 TC9596A 91-4284	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
基油 (群II Base Blend)	94.24	94.24	94.00	94.00	93.47
銅腐食、24時間@121°C-(ASTM D-130)	4a	3b			
T-1000薄膜酸素取込(Thin-Film Oxygen Uptake)-TFOUT毎分-(ASTM D4742)					
	160	190			
	172	186			
平均、分	166	188			
T-999Falex No.1 低圧@ 9.07kg (201b)、90分					
摩擦係数：@ 90分			0.0220/ 0.0160	0.0065	0.0006

10

20

30

【 0 0 3 0 】

実施例 8 は比較例 7 に比較して改良された銅腐食特性を示した。例 1 0 及び 1 1 は比較例 9 に比較して改良された摩擦特性を示した。

表 3 - 潤滑組成物における添加組成物の試験 (有機モリブデン化合物、アルキル化ジフェニルアミン、及びジチオカルバメート)

本発明の添加組成物を標準基油 (5W-20) に添加して、本発明の潤滑組成物の実施例 (実施例 20-23) を形成し、本発明の 3 成分の添加組成物を含まない潤滑組成物と比較した (下の数値は特に規定されない限り、質量%による表示である)。

40

【 0 0 3 1 】

【表4】

化合物	13	14	15	16	17	18
基油(GF-4 5W-20)	100	99.1 0	99.0	98.5	97.61	98.11
Molyvan (登録商標) 855		0.90			0.89	0.89
Vanlube (登録商標) AZ (50%活性)			1.0			1.0
Vanlube SL				1.5	1.5	
Molyvan (登録商標) 855(26.3モル%)、Vanlube (登録商標) (29.5モル%)、Vanlube (登録商標)、及びSL(44.2モル%)の前混合物						
ppm Mo	0	702	0	0	703	703
TEOST MHT-4						
ロッド上への沈殿, mg				66.9	58.2	94.0
沈殿合計, mg	105.5	99.7	81.3			

10

20

【0032】

【表5】

化合物	19	20	21	22	23
基油(GF-4 5W-20)	97.5	97.34	97.05	96.61	96.61
Molyvan (登録商標) 855		0.16	0.45	0.89	
Vanlube (登録商標) AZ (50%活性)	1.0	1.0	1.0	1.0	
Vanlube SL	1.5	1.5	1.5	1.5	
Molyvan (登録商標) 855(26.3モル%)、Vanlube (登録商標) (29.5モル%)、Vanlube (登録商標)、及びSL(44.2モル%)の前混合物					3.39
ppm Mo	0	126	355	703	703
TEOST MHT-4					
ロッド上への沈殿, mg					
沈殿合計, mg	37.4	31.6	29.5	25.1	28.8

30

【0033】

Molyvan (登録商標) 855 (有機アミドの有機モリブデン錯体)

Vanlube (登録商標) AZ (亜鉛ジアミルジチオカルバメート)

Vanlube (登録商標) SL (アルキル化ジフェニアミン)

TEOST MHT-4、熱酸化エンジンオイルシミュレーション-中程度の高温下において (ASTMに承認された方法)

実施例23は実施例22に類似するが、各成分は基油に添加する前に混合された。

上記の潤滑組成物の各々はTEOST MHT-4の条件に付した。すなわち、24時間、285 の下さらした。上記のデータから分かるように、有機モリブデン化合物、アルキル化ジフェニルアミン、及び硫黄化合物から成る3成分系は、予期外にも、成分単独又は2成分組成系に基づく沈殿物量を減少させた。

40

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	
C 1 0 M 133/16	(2006.01)	C 1 0 M 133/16	
C 1 0 M 133/32	(2006.01)	C 1 0 M 133/32	
C 1 0 M 135/18	(2006.01)	C 1 0 M 135/18	
C 1 0 M 135/36	(2006.01)	C 1 0 M 135/36	
C 1 0 M 159/18	(2006.01)	C 1 0 M 159/18	
C 0 9 K 15/26	(2006.01)	C 0 9 K 15/26	
C 0 9 K 15/30	(2006.01)	C 0 9 K 15/30	
C 0 9 K 15/32	(2006.01)	C 0 9 K 15/32	Z
C 1 0 N 10/04	(2006.01)	C 1 0 N 10:04	
C 1 0 N 10/12	(2006.01)	C 1 0 N 10:12	
C 1 0 N 30/04	(2006.01)	C 1 0 N 30:04	
C 1 0 N 30/06	(2006.01)	C 1 0 N 30:06	
C 1 0 N 30/08	(2006.01)	C 1 0 N 30:08	
C 1 0 N 30/10	(2006.01)	C 1 0 N 30:10	
C 1 0 N 30/12	(2006.01)	C 1 0 N 30:12	
C 1 0 N 40/25	(2006.01)	C 1 0 N 40:25	

(74)代理人 100114007

弁理士 平山 孝二

(72)発明者 カロル トーマス ジェイ

アメリカ合衆国 コネチカット州 0 6 8 5 4 ノアウォーク ハーバービュー アベニュー
3 3

(72)発明者 ドネリー スティーヴン ジー

アメリカ合衆国 コネチカット州 0 6 8 1 2 ニュー フェアフィールド ノース ドライヴ
2 4

(72)発明者 ヒザ ロナルド ジェイ

アメリカ合衆国 コネチカット州 0 6 4 6 8 モンロー スプリング ヒル ロード 3 6 5

審査官 山本 昌広

(56)参考文献 特開平 1 1 - 4 3 6 8 6 (J P , A)

特開平 5 - 1 8 6 7 8 9 (J P , A)

米国特許第 6 0 1 7 8 5 8 (U S , A)

特開平 1 1 - 2 2 8 9 8 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C10M 141/08

C10M 129/76

C10M 133/12-133/16

C10M 133/32

C10M 135/18

C10M 135/36

C10M 159/18

C10M 163/00

C10N 10/04

C10N 10/12

C10N 30/04

C10N 30/06-30/12
C10N 40/25-40/28
C09K 15/04-15/32
F01M 11/00