

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5559083号
(P5559083)

(45) 発行日 平成26年7月23日 (2014. 7. 23)

(24) 登録日 平成26年6月13日 (2014. 6. 13)

(51) Int. Cl.

F I

C 1 O M 139/00 (2006. 01)

C 1 O M 139/00 Z

C 1 O M 159/12 (2006. 01)

C 1 O M 159/12

C 1 O M 159/18 (2006. 01)

C 1 O M 159/18

C O 7 F 11/00 (2006. 01)

C O 7 F 11/00 B

C 1 O N 10/12 (2006. 01)

C 1 O N 10:12

請求項の数 10 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-34618 (P2011-34618)
 (22) 出願日 平成23年2月21日 (2011. 2. 21)
 (62) 分割の表示 特願2003-152260 (P2003-152260)
 の分割
 原出願日 平成15年5月29日 (2003. 5. 29)
 (65) 公開番号 特開2011-99122 (P2011-99122A)
 (43) 公開日 平成23年5月19日 (2011. 5. 19)
 審査請求日 平成23年3月22日 (2011. 3. 22)
 (31) 優先権主張番号 10/159446
 (32) 優先日 平成14年5月31日 (2002. 5. 31)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 598037547
 シェブロン・オロナイト・カンパニー・エ
 ルエルシー
 アメリカ合衆国、カリフォルニア州 94
 583、サン・ラモン、ボリンジャー・キ
 ャニオン・ロード 6001
 (74) 代理人 110000855
 特許業務法人浅村特許事務所
 (72) 発明者 ウィリアム・アール・ルー・ジュニア
 アメリカ合衆国、カリフォルニア州 94
 510、ベニシア、ローズ・ドライブ 8
 95

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 色の低減したモリブデン含有組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の工程からなる製造方法により得られる、イソオクタンで希釈することによりグラム当たりモリブデン 0.00025 グラムの一定モリブデン濃度として、UV-可視分光光度計で光路長 1 センチメートルの石英セルで測定したときに、波長 350 ナノメートルにおける吸光度が 0.7 未満である低色度の油溶性モリブデン含有組成物：

(a) 酸性モリブデン化合物と、コハク酸イミド、カルボン酸アミド、炭化水素モノアミン、炭化水素ポリアミン、マンニヒ塩基、ホスホン酸アミド、チオホスホン酸アミド、リン酸アミド、分散剤型粘度指数向上剤およびそれらの混合物からなる群より選ばれた塩基性窒素化合物とを、極性促進剤の存在下にて、反応温度を 120 以下に維持して反

10

応させてモリブデン錯体を形成する工程、
 (b) (a) の工程の生成物を少なくとも一回の 120 以下で、0.5 乃至 5 時間ストリップングする工程、及び

(c) 得られた生成物を 120 以下の温度で、0.5 乃至 5 時間をかけて、硫黄とモリブデンの原子比を「0.1 : 1」未満として硫化する工程。

【請求項 2】

該塩基性窒素化合物がコハク酸イミドまたはカルボン酸アミドである請求項 1 に記載の油溶性モリブデン含有組成物。

【請求項 3】

該塩基性窒素化合物がコハク酸イミドである請求項 2 に記載の油溶性モリブデン含有組成

20

物。

【請求項 4】

該極性促進剤が水である請求項 1 に記載の油溶性モリブデン含有組成物。

【請求項 5】

(b) の工程を 70 乃至 99 の温度で行なう請求項 1 に記載の油溶性モリブデン含有組成物。

【請求項 6】

(a) の工程を 70 乃至 90 の温度で行なう請求項 1 に記載の油溶性モリブデン含有組成物。

【請求項 7】

潤滑粘度の油、および 0.05 乃至 15 重量%の請求項 1 乃至 6 のうちのいずれかの項に記載の油溶性モリブデン含有組成物を含む潤滑油組成物。

【請求項 8】

潤滑粘度の油、および 15 乃至 90 重量%の請求項 1 乃至 6 のうちのいずれかの項に記載の油溶性モリブデン含有組成物を含む潤滑油濃縮物。

【請求項 9】

(a)、(b) 及び (c) の各工程を 70 乃至 90 の温度で行なう請求項 1 に記載の油溶性モリブデン含有組成物。

【請求項 10】

該塩基性窒素化合物がカルボン酸アミドである請求項 1 に記載の油溶性モリブデン含有組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、潤滑油添加剤、特にモリブデン含有組成物の製造および組成に関するものである。

【背景技術】

【0002】

酸化およびエンジン構成部分の摩耗を抑制するために、モリブデン酸と油溶性の塩基性窒素含有化合物との組成物が、潤滑油添加剤として使用されている。それらの発見以来、自動車およびディーゼルのクランクケース油のエンジン潤滑油添加剤として、また弁膠着を防止するための二サイクル油の添加剤として、そのような複合体が広く使用されている。一般に、これらの化合物は清浄剤パッケージに添加され、そしてそれがエンジン潤滑油に添加される。

【0003】

モリブデン酸と油溶性塩基性窒素含有化合物の複合体は通常、有機溶媒を用いてモリブデン含有組成物の錯体形成工程で製造される。錯体形成工程の後には、特許文献 1 に開示されているような硫化工程を行うことができ、その内容も本明細書の記載とする。また、これに関連する特許文献 2 に記載の内容も本明細書の記載とする。

【0004】

硫化後、これらの組成物は極めて濃い色をしている。これら組成物は、ASTM D 1500 または ASTM D 6045 測色試験を用いた測定では、三倍希釈 (DDD) で約 5 である。市場では薄い色の潤滑油が非常に所望されているので、完成油の色への影響のために、これら濃い組成物は、限られた量でしか使用することができない。

【0005】

別の関連する参考文献としては次のものがある：特許文献 3 には、(a) 活性な無硫黄可溶性モリブデン化合物、および (b) 油溶性第二級ジアリアルアミンを含有する潤滑組成物が開示され；特許文献 4 には、(a) 第二級ジアリアルアミン、(b) 硫化オレフィンまたは硫化ヒンダードフェノール、および (c) 油溶性の未硫化又は硫黄含有モリブデン化合物を含有する潤滑油組成物用酸化防止剤系が開示され；そして特許文献 5 には、(

10

20

30

40

50

a) 実質的に反応性硫黄を含まないモリブデン化合物、(b) フェネート、および(c) ジアリールアミンを含有する潤滑剤が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】米国特許第4263152号明細書(キング外)

【特許文献2】米国特許第4272387号明細書(キング外)

【特許文献3】米国特許第5650381号明細書(ガット外)

【特許文献4】米国特許第5840672号明細書(ガット)

【特許文献5】米国特許第6174842号明細書(ガット外)

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、低色度の油溶性モリブデン含有組成物を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の低色度の油溶性モリブデン含有組成物は、下記の工程からなる製造方法により得ることができる。

(a) 酸性モリブデン化合物と、コハク酸イミド、カルボン酸アミド、炭化水素モノアミン、炭化水素ポリアミン、マンニヒ塩基、ホスホン酸アミド、チオホスホン酸アミド、リン酸アミド、分散剤型粘度指数向上剤およびそれらの混合物からなる群より選ばれた塩基性窒素化合物とを、反応温度を約120 以下に維持して反応させてモリブデン錯体を形成する工程、そして

20

(b) (a)の工程の生成物を少なくとも一回のストリッピング又は硫化工程または両工程に掛ける、ただし、モリブデン含有組成物をイソオクタンで希釈して、希釈したモリブデン含有組成物グラム当りモリブデン0.00025グラムの一定モリブデン濃度にして、UV-可視分光光度計で光路長1センチメートルの石英セルで測定したときに、波長350ナノメートルにおける吸光度が0.7未満である油溶性モリブデン含有組成物を与えるのに十分な時間をかけ、かつストリッピング又は硫化工程における反応混合物の温度を約120 以下に維持する工程。

30

【0010】

あるいは、本発明の低色度の油溶性モリブデン含有組成物は、下記の工程からなる製造方法により得られる。

(a) 酸性モリブデン化合物と、コハク酸イミド、カルボン酸アミド、炭化水素モノアミン、炭化水素ポリアミン、マンニヒ塩基、ホスホン酸アミド、チオホスホン酸アミド、リン酸アミド、分散剤型粘度指数向上剤およびそれらの混合物からなる群より選ばれた塩基性窒素化合物とを、反応温度を約120 以下に維持して反応させてモリブデン錯体を形成する工程、

(b) (a)の工程の生成物を約120 以下の温度でストリッピングする工程、そして

40

(c) 得られた生成物を約120 以下の温度で、硫黄とモリブデンのモル比が約1:1かそれ以下で、そしてモリブデン含有組成物をイソオクタンで希釈して希釈したモリブデン含有組成物グラム当りモリブデン0.00025グラムの一定モリブデン濃度にして、UV-可視分光光度計で光路長1センチメートルの石英セルで測定したときに、波長350ナノメートルにおける吸光度が0.7未満である油溶性モリブデン含有組成物を与えるのに十分な時間をかけて、硫化する工程。

【0012】

さらにまた、本発明は、本発明の方法により製造された生成物を含有する潤滑油組成物および潤滑油濃縮物も提供する。

【発明の効果】

50

【 0 0 1 3 】

有機溶媒を用いて又は用いないで、水性促進剤の存在下で、そして 1 2 0 を越えない工程温度で、色度の低いモリブデン含有組成物を製造できる新規な方法がこの度発見された。この新規な方法には、1 2 0 以下の温度で行う任意の硫化工程も含まれる。この方法により製造された生成物は色が薄く、良好な摩擦特性を示し、そして良好な酸化防止性と良好な耐摩耗性能を有する。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 4 】

本発明の硫化又は未硫化モリブデン含有組成物は一般に、塩基性窒素化合物のモリブデン又はモリブデン / 硫黄錯体を含んでいると見ることができる。

10

【 0 0 1 5 】

本発明のモリブデン組成物の正確な分子式は確実には分かっていないが、しかしながら、そのような組成物は、モリブデンがこれら組成物の製造に用いた塩基性窒素含有化合物の一以上の窒素原子と錯体を形成しているか、あるいはその塩であり、モリブデンの価数が酸素および / または硫黄の原子で満たされている化合物を含んでいると理解される。

【 0 0 1 6 】

本発明のモリブデン又はモリブデン / 硫黄組成物を製造するのに用いられるモリブデン化合物は、酸性モリブデン化合物である。酸性とは、塩基性窒素化合物の塩基度を A S T M 試験 D 6 6 4 又は D 2 8 9 6 滴定法により決定できる塩基性窒素化合物と、モリブデン化合物が反応することを意味する。一般に、これらモリブデン化合物は六価であり、次の組成物によって表される：酸化モリブデン、モリブデン酸、三酸化モリブデン、または類似の酸性モリブデン化合物。好ましい酸性モリブデン化合物は、酸化モリブデンおよびモリブデン酸である。特に好ましいのは酸化モリブデンである。

20

【 0 0 1 7 】

モリブデン / 硫黄組成物を製造するのに用いられる塩基性窒素化合物は、A S T M D 6 6 4 試験又は D 2 8 9 6 により測定されるような塩基性窒素を含んでいなければならない。好ましくは油溶性である。塩基性窒素化合物は、コハク酸イミド、カルボン酸アミド、炭化水素モノアミン、炭化水素ポリアミン、マンニヒ塩基、リン酸アミド、チオリン酸アミド、ホスホン酸アミド、分散剤型粘度指数向上剤、およびそれらの混合物からなる群より選ばれる。これらの塩基性窒素含有化合物については後で述べる（各々、少なくとも一個の塩基性窒素を持たなければならないという条件を記憶に留められたい）。塩基性窒素含有組成物はいずれも、組成物が塩基性窒素を含有し続ける限り、当該分野で公知の方法を用いて、例えばホウ素で後処理してもよい。これらの後処理は特に、コハク酸イミドおよびマンニヒ塩基組成物に適用される。

30

【 0 0 1 8 】

上記モリブデン / 硫黄組成物を製造するのに使用することができるコハク酸イミドおよびポリコハク酸イミドは、多数の参考文献に開示され、当該分野でもよく知られている。コハク酸イミドのある基本的な種類、および当該分野の用語「コハク酸イミド」に含まれる関連物質については、米国特許第 3 2 1 9 6 6 6 号、第 3 1 7 2 8 9 2 号及び第 3 2 7 2 7 4 6 号に教示されていて、その開示内容も本明細書の記載とする。「コハク酸イミド」には、多数のアミド、イミド、また生成しうるアミジン種が含まれると当該分野では理解されている。しかしながら、主生成物はコハク酸イミドであり、この用語は一般に、アルケニル置換コハク酸又は無水物と窒素含有化合物との反応の生成物を意味すると容認されている。好ましいコハク酸イミドは、市販されているゆえに、炭化水素基が約 2 4 ~ 約 3 5 0 個の炭素原子を含む炭化水素コハク酸無水物とエチレンアミンから合成されるようなコハク酸イミドであり、該エチレンアミンは特に、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、テトラエチレンペンタアミンおよび高分子量ポリエチレンアミンにより特徴付けられる。特に好ましいのは、炭素原子数 7 0 ~ 1 2 8 のポリイソブテニルコハク酸無水物と、テトラエチレンペンタアミンまたは高分子量ポリエチレンアミン、または混合物の平均分子量がその約 2 0 5 ダルトンであるようなポリエチレ

40

50

ンアミンの混合物とから合成されるようなコハク酸イミドである。

【 0 0 1 9 】

また、「コハク酸イミド」には、炭化水素コハク酸又は無水物と、二個以上の第二級アミノ基に加えて少なくとも一個の第三級アミノ窒素を含むポリ第二級アミンとのコオリゴマーも含まれる。通常は、この組成物の平均分子量は1500と50000の間にある。代表的な化合物としては、ポリイソブテニルコハク酸無水物とエチレンジピペラジンを反応させて合成したものがある。

【 0 0 2 0 】

カルボン酸アミド化合物も、本発明のモリブデン又はモリブデン / 硫黄組成物を製造するのに適した出発物質である。そのような化合物の代表例は、米国特許第3405064号に開示されているものであり、その開示内容も本明細書の記載とする。これらの化合物は通常は、主脂肪鎖中に少なくとも12～約350個の脂肪族炭素原子を有し、所望により分子を油性にするのに十分な脂肪族側基を持つカルボン酸又は無水物またはそのエステルを、アミンまたはエチレンアミンなどの炭化水素ポリアミンと反応させて、モノ又はポリカルボン酸アミドにすることにより合成される。好ましいのは、(1)式 R^2COOH (ただし、 R^2 は C_{12-20} のアルキルである)のカルボン酸、またはこの酸とポリイソブテニル基が炭素原子72～128個を含むポリイソブテニルカルボン酸との混合物、および(2)エチレンアミン、特にトリエチレントトラアミンまたはテトラエチレンペンタアミンまたはそれらの混合物から合成されるようなアミドである。

【 0 0 2 1 】

本発明に使用できる別の部類の化合物は、炭化水素モノアミンおよび炭化水素ポリアミンであり、好ましくは米国特許第3574576号に開示されている種類であり、その開示内容も本明細書の記載とする。炭化水素基は、アルキル、または一つ又は二つの部位に不飽和があるオレフィンであることが好ましく、通常は9～350個、好ましくは20～200個の炭素原子を含む。特に好ましい炭化水素ポリアミンとしては、例えば、ポリ塩化イソブテニルとポリアルキレンポリアミン、例えばエチレンアミン、具体的にはエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタアミン、2-アミノエチルピペラジン、1,3-プロピレンジアミン、1,2-プロピレンジアミン等とを反応させることにより誘導されたものがある。

【 0 0 2 2 】

塩基性窒素を供給するのに使用できる化合物の別の部類としては、マンニッヒ塩基化合物がある。これらの化合物は、フェノール、または C_{9-200} のアルキルフェノール、ホルムアルデヒドなどのアルデヒド、またはパラホルムアルデヒドなどのホルムアルデヒド前駆体と、アミン化合物とから合成される。アミンはモノアミンでもポリアミンでもよく、そして代表的な化合物は、アルキルアミン、例えばメチルアミンまたはエチレンアミン、例えばジエチレントリアミンまたはテトラエチレンペンタアミン等から合成される。フェノール系物質は硫化されていてもよく、好ましいのはドデシルフェノールまたは C_{80-100} のアルキルフェノールである。本発明に使用できる代表的なマンニッヒ塩基については、米国特許第4157309号及び第3649229号、第3368972号及び第3539663号に開示されていて、その開示内容も本明細書の記載とする。最後の参照特許には、炭素原子数が少なくとも50、好ましくは炭素原子数50～200のアルキルフェノールと、ホルムアルデヒドおよびアルキレンポリアミン $HN(AH)_nH$ (ただし、Aは炭素原子数2～6の飽和二価アルキル炭化水素であり、nは1～10である)とを反応させて合成したマンニッヒ塩基、および該アルキレンポリアミンの縮合物を更に尿素またはチオ尿素と反応させてもよいこと、が開示されている。潤滑油添加剤を製造するための出発物質としてのこれらマンニッヒ塩基の有用性は、マンニッヒ塩基を従来技術を用いて処理して化合物にホウ素を導入することによって、しばしば著しく改善することができる。

【 0 0 2 3 】

本発明のモリブデン又はモリブデン / 硫黄組成物を製造するのに使用できる化合物の別

10

20

30

40

50

の部類としては、リン酸アミドおよびホスホン酸アミドがあり、例えば米国特許第3909430号及び第3968157号に開示されているものであり、その開示内容も本明細書の記載とする。これら化合物は、少なくとも一個のP-N結合を持つリン化合物を生成させることにより合成することができる。例えば、酸塩化リンと炭化水素ジオールとをモノアミンの存在下で反応させることにより、あるいは酸塩化リンと二官能価第二級アミンおよび一官能価アミンとを反応させることにより、合成することができる。チオリン酸アミンは、2~450個かそれ以上の炭素原子を含む不飽和炭化水素化合物、例えばポリエチレン、ポリイソブチレン、ポリプロピレン、エチレン、1-ヘキセン、1,3-ヘキサジエン、イソブチレン、4-メチル-1-ペンテン等と、五硫化リンおよび上記の窒素含有化合物、特にアルキルアミン、アルキルジアミン、アルキルポリアミンまたはアルキレンアミン、例えばエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラアミン、テトラエチレンペンタアミン等とを反応させることにより合成することができる。

【0024】

本発明のモリブデン又はモリブデン/硫黄組成物を製造するのに使用できる窒素含有化合物の別の部類としては、いわゆる分散剤型粘度指数向上剤(VI向上剤)が挙げられる。これらVI向上剤は通常は、炭化水素重合体、特に、脂環式又は脂肪族オレフィンまたはジオレフィンなどの一以上のコモノマーから誘導された付加単位を任意に含む、エチレンおよび/またはプロピレンから誘導された重合体を官能化することにより合成される。官能化は、通常は少なくとも1個の酸素原子を持つ反応性部位(群)を重合体に導入する各種の方法により行なうことができる。次いで、重合体を窒素含有原料と接触させて重合体の主鎖に窒素含有官能基を導入する。通常使用される窒素原料としては、任意の塩基性窒素化合物、特に上記のような窒素含有化合物及び組成物が挙げられる。好ましい窒素原料は、エチレンアミンなどのアルキレンアミン、アルキルアミンおよびマンニヒ塩基である。

【0025】

本発明での使用が好ましい塩基性窒素化合物は、コハク酸イミド、カルボン酸アミドおよびマンニヒ塩基である。好ましいコハク酸イミドは、ポリアルキレンアミンまたはその混合物を、米国特許第6156850号(ハリソン外)に記載されているポリイソブチレンと無水マレインとの反応から、誘導されたポリイソブテニルコハク酸無水物と反応させて合成される。

【0026】

本発明のモリブデン又はモリブデン/硫黄組成物を製造するための代表的な硫黄原料としては、硫黄、硫化水素、一塩化硫黄、二塩化硫黄、五硫化リン、 R_2S_x (ただし、Rは炭化水素基、好ましくは C_{1-40} のアルキルであり、そしてxは少なくとも2である)、 $(NH_4)_2S_x$ (ただし、xは少なくとも1である)などの無機硫化物及び多硫化物、チオアセトアミド、チオ尿素、および式 RS_2H (ただし、Rは前に定義した通りである)のメルカプタンがある。また、従来の硫黄含有酸化防止剤も硫化剤として使用でき、例えば、硫化及び多硫化ワックス、硫化オレフィン、硫化カルボン酸及びエステル及び硫化エステルオレフィン、および硫化アルキルフェノール及びそれらの金属塩である。

【0027】

硫化脂肪酸エステルは、硫黄、一塩化硫黄および/または二塩化硫黄と不飽和脂肪酸エステルを高温で反応させることにより合成される。代表的なエステルとしては、 C_{8-24} の不飽和脂肪酸、例えばパルミトオレイン酸、オレイン酸、リシノール酸、ペトロセリン酸、バクセン酸、リノール酸、リノレン酸、オレオステアリン酸、リカン酸、パラナリン酸、タリル酸、ガドレイン酸、アラキドン酸、セトレイン酸等の C_{1-20} アルキルエステルを挙げることができる。混合不飽和脂肪酸エステル、例えばタル油、アマニ油、オリーブ油、ヒマシ油、ピーナッツ油、ナタネ油、魚油、マッコウ鯨油等の動物脂肪および植物油から得られたものをを用いると、特に良好な結果が得られる。

【0028】

脂肪酸エステルの例としては、ラウリルタレート、メチルオレエート、エチルオレエー

10

20

30

40

50

ト、ラウリルオレエート、セチルオレエート、セチルリノレエート、ラウリルリシノレエート、オレイルリノレエート、オレイルステアレート、およびアルキルグリセリドを挙げることができる。

【0029】

架橋硫化エステルオレフィン、例えば C_{10-25} のオレフィンと、 C_{10-25} の脂肪酸と C_{1-25} のアルキル又はアルケニルアルコールの脂肪酸エステル（ただし、脂肪酸および／またはアルコールは不飽和である）との硫化混合物も使用することができる。

【0030】

硫化オレフィンは、 C_{3-6} のオレフィンまたはそれから誘導される低分子量ポリオレフィンと、硫黄、一塩化硫黄および／または二塩化硫黄などの硫黄含有化合物との反応により合成される。

10

【0031】

また、芳香族硫化物および硫化アルキル、例えば硫化ジベンジル、硫化ジキシリル、硫化ジセチル、硫化及び多硫化ジパラフィンワックス、硫化分解ワックスオレフィン等も使用できる。それらは、オレフィン不飽和化合物などの出発物質を硫黄、一塩化硫黄および二塩化硫黄で処理することにより合成することができる。特に好ましいのは、米国特許第2346156号に記載されているパラフィンワックスチオマーである。

【0032】

硫化アルキルフェノールおよびそれらの金属塩としては、硫化ドデシルフェノールおよびそのカルシウム塩などの化合物が挙げられる。アルキル基は通常は9 - 300個の炭素原子を含む。金属塩は、I族又はII族の塩であることが好ましく、特にナトリウム、カルシウム、マグネシウムまたはバリウムである。

20

【0033】

好ましい硫黄原料は、硫黄、硫化水素、五硫化リン、 R_2S_x （但し、Rは炭化水素基、好ましくは C_{1-10} のアルキルであり、そしてxは少なくとも3である）、Rが C_{1-10} のアルキルであるメルカプタン、無機硫化物及び多硫化物、チオアセトアミド、およびチオ尿素である。最も好ましい硫黄原料は、硫黄、硫化水素、五硫化リン、および無機硫化物及び多硫化物である。

【0034】

本発明のモリブデンまたはモリブデン／硫黄組成物の製造に使用される極性促進剤は、モリブデン化合物と塩基性窒素化合物との間の相互作用を促すものである。そのような多種多様の促進剤は当該分野の熟練者にはよく知られている。代表的な促進剤としては、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタン - ジオール、ジエチレングリコール、ブチルセロソルブ、プロピレングリコール、1, 4 - ブチレングリコール、メチルカルビトール、エタノールアミン、ジエタノールアミン、N - メチル - ジエタノールアミン、ジメチルホルムアミド、N - メチルアセトアミド、ジメチルアセトアミド、メタノール、エチレングリコール、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルリン酸アミド、テトラヒドロフラン、および水がある。好ましいのは水およびエチレングリコールである。特に好ましいのは水である。

30

【0035】

通常は極性促進剤を反応混合物に別に添加するが、特に水の場合には、極性促進剤は無水ではない出発物質の成分として、あるいは酸性モリブデン化合物の水和水として存在してもよい。

40

【0036】

本発明のモリブデン又はモリブデン／硫黄組成物を製造する方法には、モリブデン化合物および極性促進剤と塩基性窒素含有化合物との混合物を、希釈剤を用いてまたは用いなくて調製することが含まれる。必要ならば、希釈剤を用いて攪拌が容易な好適な粘度にする。代表的な希釈剤は、潤滑油、および炭素と水素のみを含む液体化合物である。所望により、水酸化アンモニウムを反応混合物に加えてモリブデン酸アンモニウムの溶液としてもよい。この改善されたモリブデン含有組成物の反応では、塩基性窒素化合物（例えば、

50

コハク酸イミド)、ニュートラル油および水を反応器に入れる。反応器を攪拌し、温度を約120 に等しいかそれより低く、好ましくは約70 乃至約90 に加熱する。次いで、酸化モリブデンを反応器に入れ、モリブデンが十分に反応するまで温度を約120 以下、好ましくは約70 乃至約90 に維持する。この工程の反応時間は、一般には約2乃至約30時間の範囲にあり、好ましくは約2乃至約10時間の範囲にある。

【0037】

一般的に、反応混合物から過剰の水を取り除く。除去方法としては、これに限定されるものではないが、反応器の温度を約120 以下、好ましくは約70 乃至約90 の温度に維持しながらの減圧蒸留または窒素ストリッピングを挙げることができる。モリブデン含有組成物の色度を低く維持するために、ストリッピング工程中の温度を約120 以下の温度に保つ。通常は減圧下で行う。泡立ちなどの問題を避けるために圧力を次第に大きく下げてもよい。所望の圧力に達した後、ストリッピング工程を一般に約0.5乃至約5時間、好ましくは約0.5乃至約2時間かけて行う。

【0038】

任意に、更に反応混合物を好適な圧力および120 を越えない温度で上記硫黄原料と反応させてもよい。硫化工程は、一般には約0.5乃至約5時間、好ましくは約0.5乃至約2時間かけて行う。場合によっては、硫黄原料との反応完了前に反応混合物から極性促進剤を除去することが望ましい。

【0039】

反応混合物において、モリブデン化合物と塩基性窒素化合物の比は決定的ではないが、しかしながら、塩基性窒素に関してモリブデンの量が増加するにつれて生成物の濾過はより困難になる。モリブデン成分はおそらくはオリゴマー化しているので、組成物中に容易に保持できる限り多量のモリブデンを加えることが有利である。通常は、反応混合物に、塩基性窒素原子当りモリブデン0.01乃至2.00原子を入れる。好ましくは、塩基性窒素原子当りモリブデン0.4乃至1.0原子、最も好ましくは0.4乃至0.7原子を反応混合物に加える。

【0040】

硫黄原料は一般に、モリブデン原子当り硫黄1原子までとするような比で反応混合物に入れる。好ましい比は、モリブデン原子当り硫黄0.1原子である。

【0041】

極性促進剤は、好ましくは水であるが、一般にモリブデンモル当り促進剤0.5乃至2.5モルの比で存在する。好ましくは、モリブデンモル当り促進剤は1.0乃至4モル存在する。

【0042】

モリブデン含有組成物の色を、パーキン・エルマー・ラムダ18UV-可視ダブルビーム分光光度計などのUV分光光度計を用いて測定した。この試験では、モリブデン組成物の可視スペクトルをイソオクタン溶媒中にて、一定濃度で記録する。スペクトルは、波長ナノメートルに対してプロットされた吸光度を表す。スペクトルは電磁線の可視領域から近赤外領域(350ナノメートル乃至900ナノメートル)に及ぶ。この試験で、色の濃い試料は一定のモリブデン濃度で高波長になればなるほど高い吸光度を示した。

【0043】

色測定のための試料の調製は、モリブデン含有組成物をイソオクタンで希釈して、モリブデン含有組成物/イソオクタン混合物グラム当りモリブデン0.00025gという一定のモリブデン濃度にするところからなる。試料測定に先立って、大気に対して大気で走査することにより分光光度計を基準化する。光路長1センチメートルの石英セルを用いて大気基準に対して、350ナノメートル乃至900ナノメートルのUV可視スペクトルを得る。867ナノメートルの吸光度をゼロとすることによりスペクトルの偏りを補正する。次いで、波長350ナノメートルにおける試料の吸光度を求める。

【0044】

本発明の添加剤を含有する潤滑油組成物は、適当な量のモリブデン含有組成物と潤滑油

10

20

30

40

50

を従来技術により混ぜ合わせることによって製造することができる。特別な基油の選択は、潤滑剤の熟慮した使用と、その他の添加剤の存在とに依存する。一般にモリブデン含有添加剤の量は、0.05乃至15重量%の範囲で、好ましくは0.2乃至1重量%の範囲で変化する。

【0045】

本発明に使用することができる潤滑油としては、多種多様の炭化水素油、例えばナフテン基、パラフィン基および混合基油、並びにエステル等の合成油を挙げることができる。潤滑油は個々にまたは組み合わせて使用してもよく、そしてその粘度は38で一般には50乃至5000 SUSの範囲にあり、通常は100乃至15000 SUSの範囲にある。

10

【0046】

数多くの場合において、モリブデン含有添加剤の濃縮物をキャリア液中で製造することが有利である。これらの濃縮物は、その後の希釈や使用に先立って添加剤の便利な取扱い方法および輸送方法をもたらす。濃縮物中のモリブデン含有添加剤の濃度は、約0.25乃至90重量%の範囲で変えることができるが、1と50重量%の間に濃度を維持することが好ましい。

【0047】

本発明の潤滑油組成物は最終的には、クロスヘッド・ディーゼルエンジンにおけるような船舶シリンダ潤滑剤、自動車および鉄道におけるようなクランクケース潤滑剤、鉄鋼等の重機械類の潤滑剤に、またはベアリング等のグリースとして適用することができる。潤滑剤が液体であるか固体であるかは、通常は増粘剤の有無に依る。代表的な増粘剤としては、ポリウレアアセテートおよびステアリン酸リチウム等を挙げることができる。本発明のモリブデン含有組成物は、爆発性乳化液配合物においても酸化防止剤、耐摩耗添加剤としての有用性を見い出すことができる。

20

【0048】

所望により、本発明の潤滑油組成物にはその他の添加剤が含有されていてもよい。これら添加剤としては、酸化防止剤、分散剤、錆止め添加剤、および腐食防止剤等を挙げることができる。また、消泡剤、安定剤、汚染防止剤、粘着付与剤、チャタ防止剤、滴点改良剤、スクォーク防止剤（鳴き防止剤）、極圧剤、および臭気抑制剤等も含まれていてもよい。

30

【0049】

本発明の潤滑剤組成物は、主要量の潤滑粘度の基油および少量の上記添加剤配合物からなる。

【0050】

使用される基油は、多種多様な潤滑粘度の油のいずれであってもよい。このような組成物に用いられる潤滑粘度の基油は鉱油であってもよいし、あるいは合成油であってもよい。40での粘度が少なくとも2.5 cStで流動点が20未満、好ましくは0以下である基油が望ましい。基油は、合成原料または天然原料から誘導することができる。本発明において基油として使用される鉱油としては例えば、パラフィン系、ナフタレン系、および潤滑油組成物に通常使用されるその他の油を挙げることができる。合成油としては例えば、炭化水素合成油と合成エステルの両方、および所望の粘度を有するそれらの混合物を挙げることができる。炭化水素合成油としては例えば、エチレンの重合から合成した油、すなわちポリアルファオレフィンまたはPAO、あるいは一酸化炭素と水素ガスを用いてフィッシャー・トロプシュ法などの炭化水素合成法から合成した油を挙げることができる。使用できる合成炭化水素油としては、適正な粘度を有するアルファオレフィンの液体重合体が挙げられる。特に有用なものはC₆~C₁₂のアルファオレフィンの水素化液体オリゴマー、例えば1-デセン三量体である。同様に、適正な粘度のアルキルベンゼン、例えばジドデシルベンゼンも使用することができる。使用できる合成エステルとしては、モノカルボン酸およびポリカルボン酸と、モノヒドロキシアルカノールおよびポリオールとのエステルが挙げられる。代表的な例としては、ジドデシルアジペート、ペンタエリト

40

50

リトールテトラカプロエート、ジ - 2 - エチルヘキシルアジペート、およびジラウリルセバケート等がある。モノ及びジカルボン酸とモノ及びジヒドロキシアルカノールとの混合物から合成した複合エステルも使用することができる。鉱油と合成油のブレンドも使用できる。

【 0 0 5 1 】

よって、基油は再精製パラフィン型基油、再精製ナフタレン系基油、もしくは潤滑粘度の合成炭化水素又は非炭化水素油であってもよい。また、基油は鉱油と合成油の混合物であってもよい。

【 0 0 5 2 】

以下の実施例は、本発明の特定の態様を説明するために呈示するのであって、決して本発明の範囲を限定するとみなすべきではない。

10

【 実施例 】

【 0 0 5 3 】

[実施例 1]

ポリイソブテニル（分子量 1 0 0 0 ）コハク酸無水物（ P I B S A ）と、ハンツマン・ケミカル社から E-100 ポリエチレンアミンとして市販されているポリエチレンポリアミンオリゴマーの混合物とから、アミンと P I B S A のモル比 0 . 5 : 1 で合成したビスコハク酸イミド 2 5 0 グラム、およびニュートラル油 1 6 2 . 5 グラムを、温度調節器、機械攪拌器および水冷冷却器を備えたガラス製反応器に入れた。混合物をモリブデン酸塩化反応の温度 7 0 に加熱した。反応温度にしながら、酸化モリブデン 2 6 . 6 グラムおよび水 4 5 . 8 グラムを反応器に加えた。次いで、反応器を反応温度 7 0 で 2 8 時間維持した。モリブデン酸塩化反応の完了後に、温度 9 9 、圧力 2 5 mmHg（絶対値）以下で約 3 0 分間蒸留を行って水分を除去した。

20

生成物は、モリブデン 4 . 0 1 重量%と窒素 1 . 9 8 重量%を含んでいた。

【 0 0 5 4 】

[実施例 2]

実施例 1 で合成したビスコハク酸イミド 3 8 4 . 4 グラム、及びニュートラル油 2 4 9 . 0 グラムを、温度調節器、機械攪拌器および水冷冷却器を備えたガラス製反応器に入れた。混合物をモリブデン酸塩化反応温度 7 0 に加熱した。反応温度にしながら、酸化モリブデン 4 0 . 9 グラム及び水 7 0 . 4 グラムを反応器に加えた。次いで、反応器を反応温度 7 0 で 1 8 時間維持した。モリブデン酸塩化反応の完了後に、温度 9 9 、圧力 2 5 mmHg（絶対値）以下で約 3 0 分間蒸留を行って水分を除去した。その後、この生成物試料 1 8 . 7 グラムを 2 5 0 m l の丸底フラスコに入れた。フラスコには、硫黄 0 . 0 0 7 グラムも入れた。次に、反応混合物を硫化温度 8 0 に加熱した。硫化反応を 0 . 5 時間行なった。生成物は、窒素 2 . 0 3 重量%とモリブデン 3 . 8 3 重量%を含んでいた。

30

【 0 0 5 5 】

[実施例 3]

ポリイソブテニル（分子量 1 0 0 0 ）コハク酸無水物（ P I B S A ）と、ジエチレントリアミン（ D E T A ）および E-100 ポリエチレンアミンの混合物とから、アミンと P I B S A のモル比 0 . 6 5 : 1 で合成したモノコハク酸イミド 2 9 9 . 0 グラム、およびニュートラル油 2 3 2 . 1 グラムを、温度調節器、機械攪拌器および水冷冷却器を備えたガラス製反応器に入れた。混合物をモリブデン酸塩化反応温度 7 0 に加熱した。反応温度にしながら、酸化モリブデン 3 4 . 3 グラムおよび水 5 8 . 9 グラムを反応器に加えた。次いで、反応器を反応温度 7 0 で 2 1 時間維持した。モリブデン酸塩化反応の完了後に、温度 9 9 、圧力 2 5 mmHg（絶対値）以下で約 3 0 分間蒸留を行って水分を除去した。生成物は、窒素 1 . 9 2 重量%とモリブデン 4 . 0 8 重量%を含んでいた。

40

【 0 0 5 6 】

[実施例 4]

実施例 3 で合成したモノコハク酸イミド 1 3 5 3 . 2 グラム、およびニュートラル油 1 0 5 7 . 0 グラムを、温度調節器、機械攪拌器および水冷冷却器を備えたガラス製反応器

50

に入れた。混合物をモリブデン酸塩化反応温度 90 に加熱した。反応温度にしながら、酸化モリブデン 155.1 グラムおよび水 266.8 グラムを反応器に加えた。次いで、反応器を反応温度 90 で 7 時間維持した。モリブデン酸塩化反応の完了後に、温度 99、圧力 25 mmHg (絶対値) 以下で約 30 分間蒸留を行って水分を除去した。次に、反応混合物を硫化温度 80 に調整した。硫黄 0.80 グラムを反応器に加えた。硫化反応を 0.5 時間行なった。生成物 2585 グラムが生成し、窒素 1.97 重量%とモリブデン 4.05 重量%を含んでいた。

【0057】

[実施例 5]

実施例 3 で合成したモノコハク酸イミド 26659.0 グラム、およびニュートラル油 20827.0 グラムを、温度調節器、機械攪拌器および水冷冷却器を備えたガラス製反応器に入れた。混合物をモリブデン酸塩化反応温度 90 に加熱した。反応温度にしながら、酸化モリブデン 3056.0 グラムおよび水 5256.0 グラムを反応器に加えた。次いで、反応器を反応温度 90 で 7 時間維持した。モリブデン酸塩化反応の完了後に、温度 99、圧力 25 mmHg (絶対値) 以下で約 30 分間蒸留を行って水分を除去した。次に、反応混合物を硫化温度 80 に調整した。硫黄 15.8 グラムを反応器に加えた。硫化反応を 0.5 時間行った。生成物は、窒素 1.90 重量%、モリブデン 4.05 重量%および硫黄 0.26 重量%を含んでいた。

【0058】

[実施例 6]

実施例 3 で合成したモノコハク酸イミド 321.4 グラム、およびニュートラル油 51.0 グラムを、温度調節器、機械攪拌器および水冷冷却器を備えたガラス製反応器に入れた。混合物をモリブデン酸塩化反応温度 90 に加熱した。反応温度にしながら、酸化モリブデン 24.0 グラムおよび水 41.2 グラムを反応器に加えた。次いで、反応器を反応温度 90 で 7 時間維持した。モリブデン酸塩化反応の完了後に、温度 99、圧力 25 mmHg (絶対値) 以下で約 30 分間蒸留を行って水分を除去した。次に、反応混合物を硫化温度 90 に調整した。硫黄 0.17 グラムを反応器に加えた。硫化反応を 0.5 時間行った。生成物は、窒素 3.15 重量%、モリブデン 4.06 重量%および硫黄 0.21 重量%を含んでいた。

【0059】

[実施例 7]

実施例 3 で合成したモノコハク酸イミド 426.9 グラム、およびニュートラル油 333.2 グラムを、温度調節器、機械攪拌器および水冷冷却器を備えたガラス製反応器に入れた。混合物をモリブデン酸塩化反応温度 80 に加熱した。反応温度にしながら、酸化モリブデン 49.0 グラムおよび水 42.1 グラムを反応器に加えた。次いで、反応器を反応温度 80 で 4 時間維持した。モリブデン酸塩化反応の完了後に、温度 99、圧力 25 mmHg (絶対値) 以下で約 30 分間蒸留を行なって水分を除去した。生成物は、窒素 2.00 重量%とモリブデン 4.03 重量%を含んでいた。

【0060】

[実施例 8]

実施例 3 で合成したモノコハク酸イミド 399.6 グラム、およびニュートラル油 311.9 グラムを、温度調節器、機械攪拌器および水冷冷却器を備えたガラス製反応器に入れた。混合物をモリブデン酸塩化反応温度 80 に加熱した。反応温度にしながら、酸化モリブデン 45.8 グラムおよび水 19.7 グラムを反応器に加えた。次いで、反応器を反応温度 80 で 4 時間維持した。モリブデン酸塩化反応の完了後に、温度 99、圧力 25 mmHg (絶対値) 以下で約 30 分間蒸留を行って水分を除去した。生成物は、モリブデン 4.04 重量%を含んでいた。

【0061】

[実施例 9]

実施例 3 で合成したモノコハク酸イミド 407.1 グラム、およびニュートラル油 31

10

20

30

40

50

7.8グラムを、温度調節器、機械攪拌器および水冷冷却器を備えたガラス製反応器に入れた。混合物をモリブデン酸塩化反応温度80 に加熱した。反応温度にしながら、酸化モリブデン78.1グラムおよび水67.1グラムを反応器に加えた。次いで、反応器を反応温度80 で8時間維持した。モリブデン酸塩化反応の完了後に、温度99 、圧力25 mmHg（絶対値）以下で約30分間蒸留を行なって水分を除去した。生成物は、窒素1.84重量%とモリブデン6.45重量%を含んでいた。

【0062】

[実施例10]

実施例3で合成したモノコハク酸イミド390.0グラム、およびニュートラル油304.4グラムを、温度調節器、機械攪拌器および水冷冷却器を備えたガラス製反応器に入れた。混合物をモリブデン酸塩化反応温度80 に加熱した。反応温度にしながら、酸化モリブデン88.2グラムおよび水75.8グラムを反応器に加えた。次いで、反応器を反応温度80 で22時間維持した。モリブデン酸塩化反応の完了後に、温度99 、圧力25 mmHg（絶対値）以下で約30分間蒸留を行って水分を除去した。生成物は、窒素1.80重量%とモリブデン7.55重量%を含んでいた。

【0063】

[実施例11]

実施例3で合成したモノコハク酸イミド10864.0グラム、およびニュートラル油5292.0グラムを、温度調節器、機械攪拌器および水冷冷却器を備えたステンレス鋼製反応器に入れた。混合物をモリブデン酸塩化反応温度80 に加熱した。反応温度にしながら、酸化モリブデン1602.0グラムおよび水689.0グラムを反応器に加えた。次いで、反応器を反応温度80 で7.8時間維持した。モリブデン酸塩化反応の完了後に、温度99 、圧力25 mmHg（絶対値）以下で約30分間蒸留を行って水分を除去した。次に、反応混合物を硫化温度80 に調整した。硫黄5.3グラムを反応器に加えた。硫化反応を、0.5時間行った。生成物は、窒素1.59重量%、モリブデン5.73重量%および硫黄0.29重量%を含んでいた。

【0064】

[実施例12]

この実施例は、塩基性窒素反応物がカルボン酸アミドであるモリブデン酸塩化反応を示す。

イソステアリン酸とテトラエチレンペンタアミンから作ったカルボン酸アミド201グラム、酸化モリブデン12.9グラムおよび水ノトルエン22.4グラムの混合物を、還流しながら（約91-101 ）1.5時間加熱した。フラスコにディーン・スタークトラップを取り付けて、水全部で16グラムを0.5時間で回収した。珪藻土濾過助剤を用いて濾過した後、減圧下（50 mmHg絶対値）、100 未満で溶媒をストリッピングして、緑色の生成物131グラムを単離した。周囲条件下で静置すると、生成物はワックス状の物質に固化した。分析は、モリブデン含量3.3重量%、ASTM 1500を用いた色度1.5D、およびASTM D6045を用いた色度1.3Dを示した。

【0065】

[実施例13]

実施例3で合成したモノコハク酸イミド417.9グラム、およびニュートラル油326.2グラムを、温度調節器、機械攪拌器および水冷冷却器を備えたガラス製反応器に入れた。混合物をモリブデン酸塩化反応温度80 に加熱した。反応温度にしながら、酸化モリブデン47.9グラムおよび水82.4グラムを反応器に加えた。次いで、反応器を反応温度80 で4.0時間維持した。モリブデン酸塩化反応の完了後に、温度99 、圧力25 mmHg（絶対値）以下で約30分間蒸留を行って水分を除去した。生成物798グラムが生成し、窒素2.01重量%とモリブデン4.00重量%を含んでいた。

【0066】

[実施例14（本願発明に対しては比較例である）]

実施例3で合成したモノコハク酸イミド272.8グラム、およびニュートラル油26

10

20

30

40

50

0.5グラムを、温度調節器、機械攪拌器および水冷冷却器を備えたガラス製反応器に入れた。混合物をモリブデン酸塩化反応温度80 に加熱した。反応温度にしながら、酸化モリブデン49.1グラムおよび水0グラムを反応器に加えた。次いで、反応器を反応温度80 で7.25時間維持した。大量の酸化モリブデンが反応しなかった。

【0067】

[実施例15]

実施例3で合成したモノコハク酸イミド9060.0グラム、およびニュートラル油7071.0グラムを、温度調節器、機械攪拌器および水冷冷却器を備えたステンレス鋼製反応器に入れた。混合物をモリブデン酸塩化反応温度80 に加熱した。反応温度にしながら、酸化モリブデン1737.0グラムおよび水747.0グラムを反応器に加えた。次いで、反応器を反応温度80 で7.4時間維持した。モリブデン酸塩化反応の完了後に、温度99 、圧力25 mmHg (絶対値) 以下で約1時間蒸留を行って水分を除去した。次に、反応混合物を硫化温度84 に加熱した。硫黄5.6グラムを反応器に加えた。硫化反応を0.5時間行った。生成物が生成し、モリブデン6.4重量%と硫黄0.29重量%を含んでいた。

10

【0068】

[実施例16]

実施例3で合成したモノコハク酸イミド1043.7グラム、及びニュートラル油810.0グラムを、温度調節器、機械攪拌器および水冷冷却器を備えたガラス製反応器に入れた。混合物をモリブデン酸塩化反応温度75 に加熱した。反応温度にしながら、酸化モリブデン119.7グラムおよび水206.0グラムを反応器に加えた。次いで、反応器を反応温度90 で7.0時間維持した。モリブデン酸塩化反応の完了後に、温度99 、圧力20 mmHg (絶対値) 以下で約1時間蒸留を行って水分を除去した。生成物をセライト加圧フィルタを通して濾過した。生成物が生成し、モリブデン4.07重量%を含み、色5.0 Dであった。

20

【0069】

[実施例17]

実施例3で合成したモノコハク酸イミド9060.0グラム、およびニュートラル油7071.0グラムを、温度調節器、機械攪拌器および水冷冷却器を備えたステンレス鋼製反応器に入れた。混合物をモリブデン酸塩化反応温度80 に加熱した。反応温度にしながら、酸化モリブデン1737.0グラムおよび水747.0グラムを反応器に加えた。次いで、反応器を反応温度80 で6.25時間維持した。モリブデン酸塩化反応の完了後に、温度120 、減圧下で約1時間蒸留を行って水分を除去した。

30

【0070】

表1に、本発明のモリブデン含有組成物の色度を示す。

【0071】

【表 1】

表 1
色度結果

実施例	350ナノメートルの吸光度単位	
1	0.495	10
2	0.644	
3	0.315	
5	0.416	
7	0.303	
8	0.299	
9	0.247	
10	0.203	
11	0.242	20

【0072】

表1に示したように、本発明のモリブデン含有組成物の350ナノメートルの吸光度単位は0.7未満であった。これらの結果は、工程温度を120℃かそれより低く維持することによって低い色度が生じることを示している。

【0073】

〔比較例〕

下記の実施例は、モリブデン含有組成物の製造方法を、モリブデン酸塩化反応、ストリッピングおよび/または硫化工程の間120℃より高い温度で実施したことを示す。この操作は、米国特許第4263152号（キング）による方法に従っている。

【0074】

機械攪拌器、加熱マントル、温度を調節測定するための温度プローブおよび水冷冷却器が取り付けられた1-Lの三ツ口丸底ガラスフラスコに、モノコハク酸イミド分散剤（950MW、2.07%N）269.3グラム、酸化モリブデン25.2グラム、水43グラム、および炭化水素シンナーであるシェブロン350Hシンナー135グラムを入れた。

【0075】

（比較例A）

反応混合物を攪拌しながら還流（約100℃）で2時間加熱した。フラスコにディーン・スタークトラップを取り付け、反応混合物を170℃で2時間加熱して水約40グラムを回収した。生成物をセライト上で約150℃で濾過し、そして濾液の半分を170℃、室内減圧下でストリッピングして、約1.5時間かけて溶媒を除去した。分析は、モリブデン含量6.0重量%、硫黄含量0.7重量%（基油中の硫黄によるもの）、およびASTM D1500を用いて色3.0DDDを示した。この生成物の吸光度は波長350ナノメートルで1.5より高かった。

【0076】

（比較例B）

比較例Aのもう半分の濾液に、充填モル比（CMR）（S/Mo）を1/2にするのに十分な硫黄元素を加えた。170℃で4時間反応させた後、溶媒を170℃、室内減圧下

10

20

30

40

50

で1時間ストリッピングした。分析は、モリブデン含量6.0重量%、硫黄含量2.6重量%、窒素含量1.9重量%、およびASTM D1500を用いて色4.5 DDDを与えた。さらに、この生成物の波長350ナノメートルの吸光度は1.5より高かった。

【0077】

(比較例C)

比較のために、商業生産による生産物(CMR(S/Mo)=2/1)は、モリブデン含量6.1重量%、硫黄含量3.7重量%、およびASTM D1500を用いて色5.5 DDDを与えた。この生産物の波長350ナノメートルの吸光度は1.5より高かった。

【0078】

[性能結果]

10

(酸化ベンチ試験)

潤滑油に本発明のモリブデン含有組成物を添加して、酸化の影響について分析した。米国特許第4263152号(キング外)のモリブデン含有組成物、および本発明のモリブデン含有組成物に酸化ベンチ試験を実施した。これらの試験結果を比較したところ、試験の結果は、本発明の色の薄いモリブデン含有組成物が有効な酸化防止剤であることを示している。

【0079】

E.S.ヤマグチ(E.S.Yamaguchi)、外、「トライボロジー・トランザクションズ(Tribology Transactions)」、第42(4)巻、p.895-901(1999年)に記載されている大量油酸化ベンチ試験にて、選択した実施例の生成物の酸化について検討した。この試験では、II種基油中に6%のコハク酸イミド分散剤、(25mM/kg)過塩基性カルシウムスルホネート、(25mM/kg)カルシウムフェネート、(13mM/kg)ZnDTPおよび5ppmの消泡剤を含有する配合基油に、試験すべき添加剤を添加した。この試験では、一定圧力で、170の一定重量の油による酸素の消費速度をモニタした。試料25グラム当りO₂250mLを消費するのに要した時間を誘導時間として表したが、結果は便宜上、試料100グラム当りO₂1Lを消費するのに要した時間で報告した。この試験では、誘導時間の長さは酸化防止剤の有効度に対応している。ベンチ試験結果は一般的に、±0.5時間以内で再現可能である。

20

【0080】

【表 2】

表 2
モリブデン含有組成物の酸化ベンチ試験結果

実施例 No.	イカックス L-57添加剤 /試験油(wt%)	硫化反応 温度 (°C)	硫化反応 時間 (hr)	S濃度 /試験油 (ppm)	Mo濃度 /試験油 ¹ (ppm)	実測 誘導時間 (hr)	計算 誘導時間 (hr)	酸化 防止剤 %増加
基準油	0	—	—	—	0	6.7	—	—
基準油	0.10	—	—	—	0	14.0	—	—
比較例 A	0	170	2	0	320	8.3	—	—
比較例 C	0	170	2	214	320	8.3	—	—
比較例 A	0.10	170	2	0	320	17.3	15.6	10.9
比較例 C	0.10	170	2	214	320	19.5	15.6	25.0
基準油	0	—	—	—	0	7.2	—	—
基準油	0	—	—	—	0	6.5	—	—
基準油	0.13	—	—	—	0	15.6	—	—
実施例 15	0	84	0.5	2.1	320	8.3	—	—
実施例 15	0	84	0.5	2.1	320	7.8	—	—
実施例 15	0	84	0.5	3.0	450	9.3	—	—
実施例 15	0	84	0.5	4.2	640	9.5	—	—
実施例 15	0.10	84	0.5		320	21.3	15.1	41.0
実施例 15	0.13	84	0.5		320	22.6	16.7	35.3

【表 3】

表 2 (続き)
モリブデン含有組成物の酸化ベンチ試験結果

実施例 No.	イカノックス L-57添加剤 /試験油 (wt%)	硫化反応 温度 (°C)	硫化反応 時間 (hr)	S 濃度 /試験油 (ppm)	Mo 濃度 /試験油 ¹ (ppm)	実測 誘導時間 (hr)	計算 誘導時間 (hr)	酸化 防止剤 %増加
実施例 16	0	—	0	0	320	5.6	—	—
実施例 16	0	—	0	0	320	6.2	—	—
実施例 16	0	—	0	0	447	6.1	—	—
実施例 16	0	—	0	0	447	6.9	—	—
実施例 16	0	—	0	0	447	7.0	—	—
実施例 17	0	—	0	0	320	7.8	—	—

1) 試験油配合物(基準油): シェブロン240N/500N基油(50/50)中にモリブデン化合物(ppmMo)、
6%コハク酸イミド、(25mM/kg)過塩基性カルシウムスルホネート、(25mM/kg)カルシウムフェネート、
(13mM/kg)ZnDTP、5ppm消泡剤。

米国特許第4263152号(キング外)の方法に従って、モリブデン含有組成物を製造した。必要量のモリブデン含有組成物を試験油配合物(すなわち、基準油)にトップ処理し、そして実測誘導時間(O_2 1 L / 試料 100 g の消費時間)は、モリブデン含有化合物の添加につれて増加している。例えば、表2に示したように、基準物質の O_2 1 L の消費時間(実測誘導時間)は、6.7時間と測定された。米国特許第4263152号(キング外)の操作に従って製造した比較例Aの誘導時間は、イルガノックスL-57ジフェニルアミンの添加無しで170では8.3時間である。この結果は、モリブデン含有組成物が酸化防止剤として作用することを示している(例えば、実測誘導時間は基準物質の誘導時間よりも1.6時間長い)。イルガノックスL-57を用いた170での比較例Aの実測誘導時間は17.3時間である。二種類の防止剤(すなわち、モリブデン含有組成物とイルガノックスL-57)有りでの計算誘導時間は15.6時間である。実験的に得られた値は、計算値(すなわち、計算値 = モリブデン含有組成物の誘導時間 + イルガノックスL-57の誘導時間 - 基準物質の誘導時間)よりも高く、添加剤を組み合わせると酸化防止剤効果が増大することが明らかである。同様に比較例Cのモリブデン含有組成物では、計算誘導時間は増加しなかったが、添加剤の組合せに対する酸化防止剤効果は25%も増大した。酸化防止剤効果が増大するにつれて、モリブデン含有組成物を少ない量で使用しながら、同等の酸化防止剤利益を得ることができる。

10

【0083】

本発明では、実施例16におけるようにモリブデン含有組成物の実測誘導時間は8.3時間である。イルガノックスL-57有りでは、実測誘導時間は21.3時間に増加した。二種類の防止剤(すなわち、モリブデン含有組成物とイルガノックスL-57)有りでの計算誘導時間は15.1時間である。実験的に得られた値は、計算値(計算値は、モリブデン含有組成物の実測誘導時間 + イルガノックスL-57の誘導時間 - 基準物質の誘導時間に等しい)よりも高く、酸化防止剤効果が41%も増大することが明らかである。この結果から、本発明のモリブデン含有組成物は、米国特許第4263152号(キング外)のモリブデン含有組成物よりも有効な酸化防止剤であることが明らかである。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 1 0 N 30/00	(2006.01)	C 1 0 N 30:00	Z
C 1 0 N 30/06	(2006.01)	C 1 0 N 30:06	
C 1 0 N 40/25	(2006.01)	C 1 0 N 40:25	

(72)発明者 アナトーリ・オノプチェンコ
 アメリカ合衆国、カリフォルニア州 9 4 5 1 8、コンコード、デビット・レイン 1 3 0 9

審査官 安田 周史

(56)参考文献 特開昭 5 7 - 0 1 6 0 9 5 (J P , A)
 特開昭 5 5 - 0 4 3 1 9 5 (J P , A)
 特開 2 0 0 1 - 2 6 2 1 7 4 (J P , A)
 特開昭 6 1 - 2 8 5 2 9 2 (J P , A)
 特開昭 6 1 - 2 8 5 2 9 3 (J P , A)
 米国特許第 0 4 3 2 4 6 7 2 (U S , A)
 米国特許第 0 4 3 9 5 3 4 3 (U S , A)
 特開昭 6 2 - 1 0 8 8 9 1 (J P , A)
 米国特許第 0 4 3 9 4 2 7 9 (U S , A)
 特開昭 5 7 - 1 8 5 3 9 2 (J P , A)
 特表平 0 7 - 5 0 1 3 6 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 C 1 0 M 1 3 9 / 0 0
 C 1 0 M 1 5 9 / 1 2
 C 1 0 M 1 5 9 / 1 8