

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5393572号  
(P5393572)

(45) 発行日 平成26年1月22日(2014.1.22)

(24) 登録日 平成25年10月25日(2013.10.25)

(51) Int.Cl.

F 1

C 1 OM 141/10	(2006.01)	C 1 OM 141/10
C 1 OM 141/12	(2006.01)	C 1 OM 141/12
C 1 OM 129/10	(2006.01)	C 1 OM 129/10
C 1 OM 133/12	(2006.01)	C 1 OM 133/12
C 1 OM 135/06	(2006.01)	C 1 OM 135/06

請求項の数 11 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-84859 (P2010-84859)
(22) 出願日	平成22年4月1日 (2010.4.1)
(65) 公開番号	特開2010-242085 (P2010-242085A)
(43) 公開日	平成22年10月28日 (2010.10.28)
審査請求日	平成25年4月1日 (2013.4.1)
(31) 優先権主張番号	12/416,198
(32) 優先日	平成21年4月1日 (2009.4.1)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

早期審査対象出願

(73) 特許権者	500010875 インフィニューム インターナショナル リミテッド イギリス オックスフォードシャー オー エックス13 6ビービー アービングド ン ミルトン ヒル ピーオーボックス 1
(74) 代理人	100092093 弁理士 辻居 幸一
(74) 代理人	100082005 弁理士 熊倉 賢男
(74) 代理人	100084009 弁理士 小川 信夫
(74) 代理人	100084663 弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】潤滑油組成物

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

多量の潤滑粘度の油と少量の下記の成分とを含む内燃機関用のクランクケース潤滑油組成物であって、モリブデンを含有しない内燃機関用のクランクケース潤滑油組成物：

(a) 植物油の脂肪酸に由来し、潤滑油組成物に0.1質量%以上の硫黄を提供する量の硫化脂肪酸エステル、

(b) 芳香族アミン及びヒンダードフェノールのうちの1種又はこれらの混合物を含む、0.1質量%から5.0質量%の一次酸化防止剤、及び

(c) 潤滑油組成物に0.01質量%以上のリンを導入するジヒドロカルビルジチオリン酸金属塩。

## 【請求項 2】

硫化脂肪酸エステルがパーム油又は大豆油に由来する、請求項1の内燃機関用のクランクケース潤滑油組成物。

## 【請求項 3】

硫化脂肪酸エステルが5質量%から15質量%の硫黄を含む、請求項1又は2の内燃機関用のクランクケース潤滑油組成物。

## 【請求項 4】

硫化脂肪酸エステルが、オレフィン含有量40質量%以上の脂肪酸エステルに由来する、請求項1から3のいずれかの内燃機関用のクランクケース潤滑油組成物。

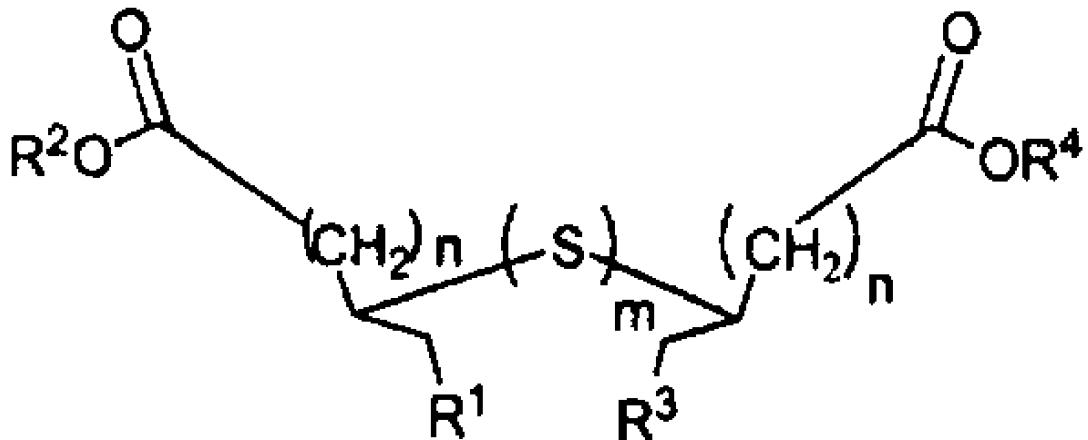
## 【請求項 5】

10

20

硫化エステルの大部分が式 I で定義される構造を有する、請求項 1 から 4 のいずれかの内燃機関用のクランクケース潤滑油組成物。

【化 1】



式 I

20

(式中、 $m = 1 \sim 8$ 、及び $n = 0 \sim 18$ 、 $R^1$ 及び $R^3$ は独立して、カルボニル基にメチレン鎖、及び硫黄に結合した炭素原子が介在して、骨格鎖全体が $C_{12} - C_{24}$ となる基であり、 $R^2$ 、及び $R^4$ の基は、独立してH又はヒドロカルビル基である。)

【請求項 6】

$m = 3 \sim 8$  である、請求項 5 に記載の内燃機関用のクランクケース潤滑油組成物。

【請求項 7】

潤滑油組成物が 0.15 質量 % から 0.3 質量 % の硫黄を含むように硫化脂肪酸エステルが含まれる、請求項 1 から 6 のいずれかの内燃機関用のクランクケース潤滑油組成物。

【請求項 8】

組成物に対し 80 ppm より少ないホウ素が含まれるようにホウ素化分散剤が含まれる、請求項 1 から 7 のいずれかの内燃機関用のクランクケース潤滑油組成物。

【請求項 9】

潤滑粘度の油がグループ I のベースストックを実質的に含まない、請求項 1 から 8 のいずれかの内燃機関用のクランクケース潤滑油組成物。

【請求項 10】

抗酸化性能を獲得し、ニトリルシール適合性を維持するための、少量の (a) 植物油の脂肪酸に由来し、潤滑油組成物に 0.1 質量 % 以上の硫黄を提供する量の硫化脂肪酸エステル、(b) 芳香族アミン及びヒンダードフェノールのうちの 1 種又はこれらの混合物を含む、0.1 質量 % から 5.0 質量 % の一次酸化防止剤、及び (c) 潤滑油組成物に 0.01 質量 % 以上のリンを導入するジヒドロカルビルジチオリン酸金属塩の、内燃機関用のクランクケース潤滑油組成物における使用であって、内燃機関用のクランクケース潤滑油組成物が多量の潤滑粘度の油を含み、モリブデンを含有しない、使用。

【請求項 11】

更に、銅耐食性能を維持するための、請求項 10 に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は潤滑油組成物に関し、特に、ニトリルエラストマーシール適合性及び銅に対する良好な耐食性能を維持しつつ、良好な抗酸化性能を示す、自動車エンジンに使用される

30

40

50

潤滑油組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車エンジン用の潤滑油組成物は、何年にも亘って進歩し、性能を向上させるための様々な添加物を含有するようになった。近年では、消費者の圧力は、より厳しい性能を要求するものの、環境に対する関心から、化学排出物に対するより厳しい制限が設けられるようになった。

エンジンの性能を向上させるための潤滑油組成物の様々な添加物が存在する。特定の添加物は、エンジンの性能の一つの側面について利益をもたらすかもしれないが、同じ添加物が、別の側面については、有害な効果をも示すかも知れない。

10

【0003】

従来、内燃機関用の潤滑油組成物に使用され、性能の観点とコストパフォーマンスとの両方の観点から、最も効果的な酸化防止剤及び磨耗防止剤の一つには、ジヒドロカルビルジチオリン酸金属塩が含まれる。上記金属は、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属であってもよく、又は亜鉛、アルミニウム、鉛、錫、モリブデン、マンガン、ニッケル、若しくは銅であってもよい。当然のことながら、ジヒドロカルビルジチオリン酸の亜鉛塩(ZDDP)が最もよく用いられる。斯かる化合物は特に効果的な酸化防止剤及び磨耗防止剤であるが、斯かる化合物は、リン、硫黄、及び灰分をエンジンに入り込ませ、これが有害な排気物質を発生する一因となる。潤滑油組成物におけるリン、硫黄、及び灰分の水準は、環境への影響を軽減するために、現在、厳密に管理されている。特に、ジヒドロカルビルジチオリン酸金属塩は、潤滑油組成物のリンの含有量を著しく向上させる一因となる。

20

【0004】

潤滑油組成物のリンの含有量を減少させるため、潤滑油におけるジヒドロカルビルジチオリン酸金属塩の量を制限することがよくある。しかしながら、容認できないエンジン性能の低下を引き起こすことなく、潤滑油組成物中のジヒドロカルビルジチオリン酸金属塩の量を減少させることは困難であることが実証されている。

これまでに、硫黄を含有する化合物には、その抗酸化特性が考慮されていたが、硫黄含有量及びその銅の腐食及び低いニトリルエラストマーシール適合性との関連から、ジヒドロカルビルジチオリン酸金属塩よりも好まれなかった。

30

【0005】

米国特許第5,840,672号は、優れたニトリルエラストマーシール適合性を示すといわれる硫黄含有化合物を含む完全に調製された潤滑油に用いられる、抗酸化システムについて開示している。抗酸化組成物は、(A)第2級ジアリールアミン、(B)少なくとも一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)少なくとも一のモリブデン化合物を含む。典型的には、モリブデン化合物は、その潤滑油組成物が60ppmから1000ppmのモリブデンを含む上で十分な量で存在する。米国特許第5,840,672号は、硫黄含有化合物が、上記組成物中においてニトリルエラストマーシールに悪影響を与えずに使用できることを前提としている。米国特許第5,840,672号の開示からは、有害なニトリルシール性能を生起せずに抗酸化性能を達成するためには、この組成物に含まれる3つの成分全ての組み合わせが必須であることが明らかである。米国特許第5,840,672号の上記組成物においては、モリブデン化合物が硫黄スカベンジャーとして作用し、それ故、潤滑油に存在する活性な硫黄の量を制御し、その結果としてニトリルシール性能を制御しているようである。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特許第5,840,672号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

## 【0007】

本発明の好ましい実施態様の目的は、ニトリルシール性能を損なうことなく、及び金属腐食を引き起こすことなく、抗酸化性能を達成する代替的な手段を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明によれば、多量の潤滑粘度の油と少量の下記の成分とを含む潤滑油組成物が提供される：

- (a) 硫化エステル、
- (b) 一次酸化防止剤、
- (c) ジヒドロカルビルジチオリン酸金属塩、及び 10
- (d) 油溶性オルガノモリブデン化合物、但し前記組成物に対するモリブデンが 50 ppm 以下である。

## 【0009】

特に指定のない限り、全ての添加物の量は活性成分（「a.i.」）を基準として、即ち、希釈剤又はキャリアオイルとは関係なく質量%で報告される。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0010】

## &lt;硫化エステル&gt;

本発明の硫化エステルは、好適には硫化オレフィンエステルである。

好ましくは、硫化エステルは硫化脂肪酸エステルである。硫化脂肪酸エステルは如何なる適切な脂肪酸から誘導されるものであってもよいが、好ましくは、特に限定されるものではないが、パーム油、トウモロコシ油、ブドウ種子油、ココナッツ油、綿種油、小麦胚種油、大豆油、サフラワー油、オリーブ油、ピーナッツ油、菜種脂、及びヒマワリ油等の植物油の脂肪酸、又は獸脂等の動物油の脂肪酸である。硫化脂肪酸エステルは、好ましくはパーム油、大豆油、若しくは獸脂、又はパーム油、大豆油、及び獸脂の混合物から誘導されるものである。硫化脂肪酸エステルは、好適には、実質的に脂肪酸エステルのみを含み、他の硫化カルボン酸エステルを含まない。

## 【0011】

好適には、脂肪酸エステルは、少なくとも約 40 質量%、好ましくは少なくとも約 50 質量%、より好ましくは少なくとも約 55 質量% のオレフィン含有量を有する。脂肪酸エステルは、100 質量%までのオレフィン含有量を有していてもよい。或いは、脂肪酸エステルは、約 95 質量% 以下、又は約 90 質量% 以下、又は約 85 質量% 以下のオレフィン含有量を有していてもよい。好適には、脂肪酸エステルは約 40 質量% から約 95 質量%、好ましくは約 50 質量% から約 90 質量%、より好ましくは約 55 質量% から約 80 質量% のオレフィン含有量を有する。

## 【0012】

適切な硫化エステルは商業的に入手可能であり、適切なエステルとしては、Dover Chemical 社のBase 10SE; Additin 4412F, Additin RC-2310、又はAdditin RC2410（全てRhein Chemie 社製）；及びEsterol 10SX (Arkema 社製) が挙げられる。

硫化された物質を製造する方法はよく知られている。適切な方法は、例としては、Lubricant Additives: Chemistry and Applications, Ed. Leslie R Rudnick, Chapter 9 (Sulfur Carriers-T. Rosrucker and A Fessenbecker), CPC Press 2003 に記載されている。この方法は、一般的に不飽和エステルの出発物質を硫黄元素と混合し、低圧又は中程度の圧力（1 bar から 2 bar）で、硫黄の融点程度まで加熱することを含む。この反応は、触媒の存在下でも、触媒なしでも生起しうる。

## 【0013】

好ましくは、硫化エステルは、窒素ガス及び / 又は窒素ガスと酸素ガスとのガス混合物と共に、高温でエステルを散布することを含む方法により製造される。

抗酸化性をもたらし、一方で、同時に金属の腐食やニトリルシールの劣化をもたらすものが硫黄であるため、硫化エステルの硫黄の含有量は重要である。加えて、工業規格が、

10

20

30

40

50

自動車エンジンの潤滑油組成物中に存在してもよい硫黄の総量を限定する。

硫化エステルとして潤滑油組成物に供される硫黄の量は、硫化エステルの硫黄の含有量と、組成物に添加される硫化エステルの量に依存するであろう。

#### 【0014】

従って、好適には、潤滑油組成物が約0.05質量%よりも多く、少なくとも0.08質量%、好ましくは少なくとも0.1質量%、及びより好ましくは少なくとも約0.15質量%の硫黄を含むように、硫化エステルが含まれる。好適には、潤滑油組成物が約0.3質量%以下、好ましくは約0.25質量%以下、及びより好ましくは約0.2質量%以下の硫黄を含むように、硫化エステルが含まれる。好適には、潤滑油組成物が0.05質量%よりも多く約0.3質量%までの硫黄、好ましくは0.08質量%から0.3質量%の硫黄を含むように、硫化エステルが含まれる。

硫化エステルの硫黄の含有量は好適には、少なくとも約5質量%の硫黄であり、好ましくは少なくとも約7質量%の硫黄であり、及びより好ましくは少なくとも約9質量%の硫黄である。硫化エステルの硫黄の含有量は、好適には約20質量%以下の硫黄であり、好ましくは約15質量%以下の硫黄であり、より好ましくは約12質量%以下の硫黄である。好適には、硫化エステルは約8質量%から約15質量%の硫黄を含む。好ましくは、硫化エステルは約9質量%から約12質量%の硫黄を含む。有利には、硫化エステルは約10質量%の硫黄を含む。硫化エステルの硫黄含量を決定するために如何なる適切な方法も使用することができる。一つの適切な方法は、米国、LECO Corporation社から入手できるCHNS-932元素分析装置を使用する。

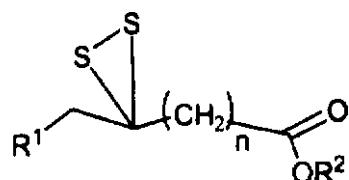
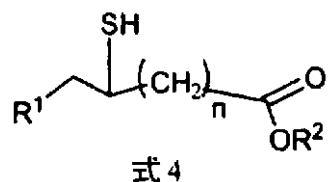
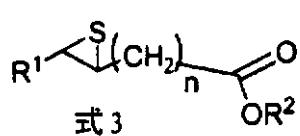
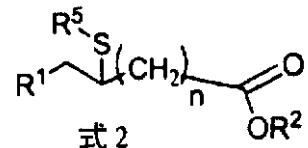
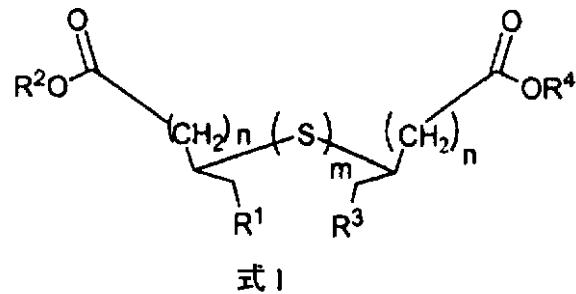
#### 【0015】

本発明の硫化エステルは好ましくは硫化脂肪酸エステルであり、天然油に由来するので、一部の未反応の（即ち、硫化されていない）脂肪酸エステルを含め、異なる分子構造の混合物を含むであろう。硫化エステルは、硫黄の架橋基を有する分子を含むであろう。硫化エステルは、主に1個から8個の硫黄原子を含む硫黄の架橋基を有する分子含んでいてもよい。或いは、又は加えて、硫化エステルは、チオエーテル基、チオシクロプロパン基、チオール、ジチイラン、チオフェン基、又はチオカルボニル基を含む硫黄の架橋基を有する分子を含んでいてもよい。

本発明における使用において最も好ましい硫化エステルは、主に、以下に示す式1の構造を有する硫化エステル分子を含む。本発明の硫化エステル化合物は、以下の式2から式7のいずれかにより定義される構造を有する、少ない割合の化合物を含んでいてもよい。式2から式7の構造を有する化合物は、不純物量でのみ存在していることが好ましい。

#### 【0016】

## 【化1】



10

20

30

脂肪酸エステル  $\text{---S}$ 

式7

## 【0017】

式1の硫化エステルはm = 1から8のものを含んでもよいものの、硫化エステル組成物中、最も高い割合で存在する分子は、m = 3から5の構造を有する。

R<sup>1</sup>基は、カルボニル基にメチレン鎖、及び硫黄に結合した炭素原子が介在して、主鎖全体でC<sub>12</sub> - C<sub>24</sub>となる基である。R<sup>3</sup>基は、カルボニル基にメチレン鎖、及び硫黄に結合した炭素原子が介在して、主鎖全体でC<sub>12</sub> - C<sub>24</sub>となる基である。R<sup>2</sup>基、R<sup>4</sup>基、及びR<sup>5</sup>基は、H又は(以下に定義されるとおりの)ヒドロカルビル基であってもよい。

好適には、n = 0から18、好ましくはn = 0から12であり、より好ましくはn = 0から10、又はn = 0から8である。有利には、エステルの大部分がn = 7である分子を有する。

硫化エステル材料の構造を同定する異なる複数の方法がある。一の適切な方法は高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を使用し、組成物を異なる画分に分離して、次いで質量分析器(LC-MS)を使用して各画分の分析を行う。

適切には、硫化エステル材料はリンを含まない。

40

50

## 【0018】

## &lt;酸化防止剤&gt;

酸化防止剤は、使用中にベースストックが劣化する傾向を減少させるが、このような劣化は、金属表面上のスラッジ及びワニス様沈着物等の酸化生成物、並びに粘度の増加から明らかにできる。

酸化防止剤は機能性により2つの群に分類でき、即ち一次酸化防止剤と二次酸化防止剤に分類できる。一次酸化防止剤はフリーラジカルを除去する酸化防止剤であり、連鎖停止反応により酸化を抑制する。それらは、反応性のOH基又はNH基を有し、フリーラジカル種へのプロトンの転移により抑制が生起する。結果として生じるラジカルは安定であり、ポリマー鎖からプロトンを引き抜かない。

10

## 【0019】

適切な一次酸化防止剤の例は、米国特許4,867,890号に記載されたように、ヒンダードフェノール、好ましくはC<sub>5</sub>からC<sub>12</sub>のアルキル側鎖を有するアルキルフェノールチオエーテルのアルカリ土類金属塩、硫化ノニルフェノールカルシウム類、無灰油溶性フェノラート類及び硫化フェノラート類、リン硫化炭化水素又は硫化炭化水素、アルキル置換ジフェニルアミン、アルキル置換フェニルアミン及びアルキル置換ナフチルアミン、リン含有エステル(phosphorous ester)、金属チオカルバミン酸、無灰チオカルバミン酸塩、並びに油溶性銅化合物を含む。本発明の一次酸化防止剤は、好適には、芳香族アミン、ヒンダードフェノール、ヒンダードビスフェノール、ジアルキルジチオカルバミン酸塩、及びフェノチアジン類を含む群の1種又は混合物である。最も好ましいものは、ジノニルジフェニルアミン等のアルキルがC<sub>4</sub> - C<sub>20</sub>であるジアルキル置換ジフェニルアミン、及びイソオクチル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシケイ皮酸等のヒンダードフェノール、並びにその混合物である。

20

## 【0020】

二次酸化防止剤は、ヒドロペルオキシドを非ラジカル性の、非活性の、熱的に安定な生成物に分解するので、しばしば、ヒドロペルオキシド分解剤と呼称される。それらはしばしば、相乗的な安定化効果を得るために、一次酸化防止剤と組み合わせて使用される。ヒドロペルオキシド分解剤は、ヒドロペルオキシドが極めて反応性の高いアルコキシラジカル及びヒドロキシラジカルに分裂することを防止する。適切な二次酸化防止剤の例は、例えば、亜リン酸塩及びホスホナイト等の3価リン化合物を含む有機リン化合物、チオエーテル、及びジチオカルバミン酸モリブデン類を含む。

30

適切には、一次酸化防止剤は実質的に硫黄を含まない。

本発明による調製においては、一次酸化防止剤は好適には約0.1質量%から約5.0質量%、好ましくは約0.25質量%から約2.0質量%、より好ましくは約0.5質量%から約1.5質量%の量で存在する。

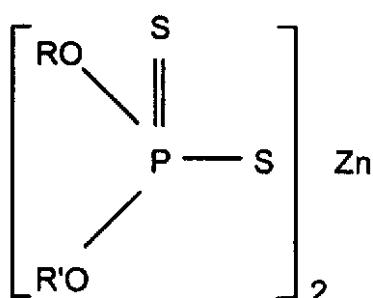
## 【0021】

## &lt;ジヒドロカルビルジチオリン酸金属塩&gt;

本発明のジヒドロカルビルジチオリン酸塩は、ジヒドロキシジチオリン酸の油溶性塩であり、以下の式で示されてもよい。

## 【化2】

40



(式中、R及びR'は、1個から18個、好ましくは2個から12個の炭素原子を有し、

50

アルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基、アルカリル基、及び脂環式基等を含む、同一であっても異なっていてもよいヒドロカルビル基である。)

【0022】

R基及びR'基として特に好ましいものは、2個から8個の炭素原子を有するアルキル基である。従って、上記基は、例えば、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、sec-ブチル、アミル、n-ヘキシル、i-ヘキシル、n-オクチル、デシル、ドデシル、オクタデシル、2-エチルヘキシル、フェニル、ブチルフェニル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、プロペニル、ブテニルであってもよい。油溶性を獲得するために、ジチオリン酸における炭素原子(即ち、R及びR')の総数は、一般的には5以上となるだろう。ジヒドロカルビルジチオリン酸亜鉛(ZDDP)は従って、ジアルキルジチオリン酸亜鉛を含む。ZDDPは、内燃機関用の潤滑油組成物において、及び現在の欧洲ACEA規格に適合するように構築された、従来の乗用車のディーゼルエンジンにおいて、最も一般的に使用される酸化防止剤/磨耗防止剤である。ジヒドロカルビルジチオリン酸亜鉛が上記で例示されたが、ジヒドロカルビルジチオリン酸塩の他の金属塩を使用してもよい。

10

【0023】

本発明の潤滑油組成物は、好適には、少なくとも約0.01質量%、好ましくは少なくとも0.02質量%、及びより好ましくは少なくとも約0.04質量%のリンを導入する量のZDDP(又は他のジヒドロカルビルジチオリン酸金属塩)を有する。好適には、約0.12質量%以下、例えば約0.1質量%以下、好ましくは約0.09質量%以下、最も好ましくは約0.08質量%以下のリンを含むようにジヒドロカルビルジチオリン酸金属塩が含まれる。好適には、潤滑油組成物が約0.01質量%から約0.1質量%、好ましくは約0.02質量%から約0.09質量%、及びより好ましくは約0.04質量%から0.08質量%以下のリンを含むようにジヒドロカルビルジチオリン酸金属塩が含まれる。潤滑油組成物におけるリンの含有量は、ASTM D5185の手法によって決められる。

20

【0024】

<モリブデン化合物>

本発明の潤滑油組成物は、必要に応じて少量の、1種以上の油溶性有機モリブデン化合物を含んでいてもよい。有機モリブデン添加剤は、抗酸化機能を有するが、本発明において有機モリブデン化合物と、硫化エステル、一次酸化防止剤、及びジヒドロカルビルジチオリン酸金属塩と組み合わせることは、有機モリブデン化合物が第一次的には、磨耗防止剤として機能しうることを意味する。有機モリブデン化合物が第一次的に磨耗防止剤として作用し、抗酸化性能は必要とされないので、有機モリブデン化合物により供給されることは必要とされるモリブデンの量は、相対的には低い。

30

好適には、有機モリブデン化合物は、潤滑油組成物が50ppm以下のモリブデン、及び好ましくは40ppm以下のモリブデンを含むような量で存在する。本発明は、如何なる有機モリブデン化合物も許容できる抗酸化性能をもたらすことが求められておらず、それ故上記組成物はモリブデンを含んでいなくてもよいが、多少のモリブデンが、磨耗性能のために有益であり、それ故、本発明の潤滑油組成物は少なくとも2ppm、好ましくは少なくとも5ppmのモリブデンを含んでいてもよい。好適には、有機モリブデン化合物は、約0ppmから約50ppmのモリブデン、好ましくは約2ppmから約40ppmのモリブデンを潤滑油組成物に供するような量で存在する。これらの値は、潤滑油組成物の重量に基づいている。

40

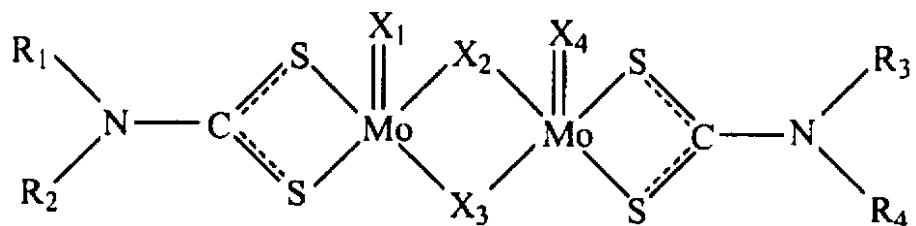
【0025】

この発明の潤滑油組成物には、如何なる適した油溶性有機モリブデン化合物を採用してもよい。好ましくは、2量体のモリブデン化合物及び3量体のモリブデン化合物が使用される。斯かる油溶性有機モリブデン化合物の例としては、ジアルキルジチオカルバミン酸塩、ジアルキルジチオリン酸塩、ジアルキルジチオホスフィン酸塩、キサントゲン酸塩、チオキサントゲン酸、カルボン酸塩等、及びこれらの混合物を挙げることができる。特に好ましいものはジアルキルチオカルバミン酸モリブデンである。

50

本発明において添加剤として使用される、適切な2量体のジアルキルジチオカルバミン酸モリブデンは、以下の式で表される化合物である。

【化3】



10

【0026】

$R_1$ から $R_4$ は、独立して、直鎖、分岐鎖、又は芳香族炭化水素基であり；及び $X_1$ から $X_4$ は、独立して、酸素原子又は硫黄原子を示す。4種のヒドロカルビル基である $R_1$ から $R_4$ は、互いに同一であっても異なっていてもよい。

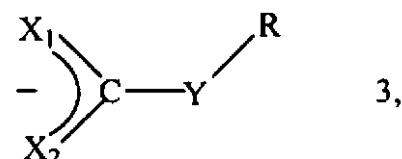
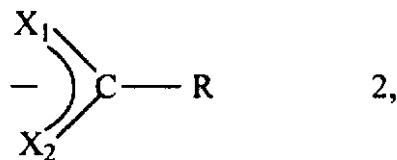
【0027】

この発明の潤滑油組成物に有用である、他の群の有機モリブデン化合物は、3核の（3量体の）モリブデン化合物であり、特に式 $Mo_3S_kL_nQ_z$ で示されるもの、及びそれらの混合物である（ここで、 $L$ は独立して、上記化合物を油溶性とするのに十分な数の炭素原子を有する有機基を有する、選択されたリガンドであり； $n$ は1から4であり； $k$ は4から7の中で変化し； $Q$ は、水、アミン、アルコール、ホスフィン、及びエーテル等の中性電子を供与する化合物の群から選択されるものであり； $z$ は0から5に及び、且つ非化学量論の値を有する）。リガンドの有機基全ての中には、例えば、少なくとも25個の炭素原子、少なくとも30個の炭素原子、又は少なくとも35個の炭素原子といったように、少なくとも合計21個の炭素原子が存在しているべきである。

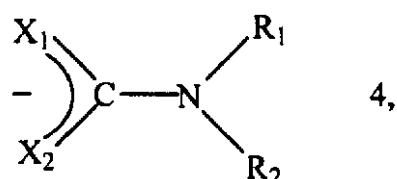
上記リガンドは、以下のリガンド及びその混合物からなる群から選択される。

20

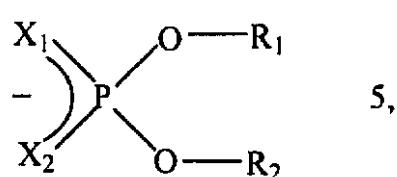
【化4】



10



20



30

(式中、X、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、及びYは、独立して、酸素及び硫黄の群から選択され、並びにR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、及びRは、独立して、水素及び有機基から選択され、これらは同一であっても異なるっていてもよい。)

【0028】

好ましくは、上記有機基は、(例えば、リガンドの残部に結合する炭素原子が第1級又は第2級である)アルキル、アリール、置換アリール、及びエーテル基等のヒドロカルビル基である。より好ましくは、それぞれのリガンドは、同一のヒドロカルビル基を有する。

【0029】

この明細書を通して使用される「ヒドロカルビル」なる用語は、リガンドの残部に直接結合する炭素原子を有する置換基を示し、本発明の範囲内において、その特性が主にヒドロカルビルである。斯かる置換基は、以下のものを含む：

40

1. 炭化水素置換基、即ち、脂肪族の置換基(例えば、アルキル又はアルケニル)、脂環式の置換基(例えば、シクロアルキル又はシクロアルケニル)、芳香族基-、脂肪族基-、及び脂環式基-に置換された芳香核等、並びに環がリガンド中のもう一つの箇所を介して完結している環式基(即ち、任意の2つの示された置換基がともに脂環式基を形成してもよい)。

2. 置換された炭化水素置換基、即ち、本発明の範囲内において、置換基の主にヒドロカルビルの特性を変化させない非炭化水素基を含むもの。当業者は適切な基を認識するであろう(例えば、特にクロロ、フルオロ等のハロ、アミノ、アルコキシ、メルカプト、ア

50

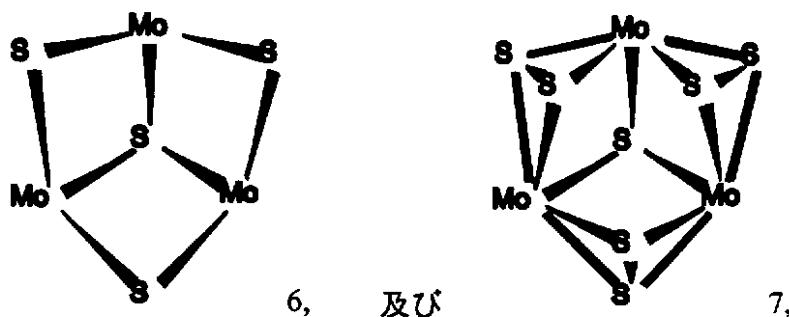
ルキルメルカプト、ニトロ、ニトロソ、スルホキシ等)。

【0030】

重要なことは、上記リガンドの有機基は、上記化合物に油溶性を与えるのに十分な数の炭素原子を有していることである。例えば、それぞれの基における炭素原子の数は、一般的に1個から約100個、好ましくは1個から30個、より好ましくは4個から20個の間に及ぶ。好ましいリガンドは、ジアルキルジチオリン酸塩、アルキルキサントゲン酸塩、カルボン酸塩、ジアルキルジチオカルバミン酸塩、及びこれらの混合物を含む。最も好ましいものは、ジアルキルジチオカルバミン酸塩である。当業者は、(以下で議論されるとおり)上記化合物の形成には、核の電荷のバランスが取れるように、適切な電荷を有するリガンドを選択することが要求されることを認識するであろう。

式  $Mo_3S_kL_nQ_z$  を有する化合物は、アニオン性のリガンドに囲まれたカチオン性の核を有し、そのカチオン性の核は、正味 +4 の電荷を有する以下に示すような構造により示される。

【化5】



【0031】

従って、これらの核を可溶化させるために、全てのリガンド中の合計の電荷は -4 にならなくてはならない。4個のモノアニオン性のリガンドが好ましい。如何なる理論にも束縛されることを希望しなければ、2以上の3核の核に、1個以上のリガンドが結合するか、1個以上のリガンドで相互に接続されていてよいと思われ、そのリガンドが多価のもの(即ち、1個以上の核への複数の連結部を有する)であってもよいと思われる。酸素及び/又はセレンイウムが、核中の硫黄を置換していてもよいと思われる。

【0032】

油溶性の3核のモリブデン化合物が好ましく、適切な液体/溶媒中で、 $(NH_4)_2Mo_3S_{13} \cdot n(H_2O)$  等のモリブデン源(ここで、nは0と2との間で変化し、非化学量論の値を含む)を、テトラアルキルチウラムジスルフィド等の適切なリガンド源と反応させることにより調製することができる。他の油溶性の3核のモリブデン化合物は、適切な溶媒中、 $(NH_4)_2Mo_3S_{13} \cdot n(H_2O)$  等のモリブデン源; テトラアルキルチウラムジスルフィド、ジアルキルジチオカルバミン酸、又はジアルキルジチオリン酸等のリガンド源; 及びシアン化物イオン、亜硫酸イオン、又は置換されたホスフィン等の硫黄引き抜き剤を反応させることによって形成できる。或いは、 $[M']_2 [Mo_3S_7A_6]$  (ここで、M'は対イオンであり、AはCl、Br、又はI等のハロゲンである)等の3核のモリブデン-硫黄ハロゲン化物塩を、適切な液体/溶媒中でジアルキルジチオカルバミン酸又はジアルキルジチオリン酸等のリガンド源と反応させ、油溶性の3核のモリブデン化合物を形成してもよい。適切な液体/溶媒は、例えば水性のものであっても有機物のものであってもよい。

選択されたリガンドは、上記化合物を潤滑油組成物に溶解させる上で十分な数の炭素原子を有していなければならない。本明細書で使用される「油溶性」なる用語は、必ずしも化合物や添加物が完全に油に溶解することを示すものではない。斯かる用語は、それらが使用時、輸送時、及び保存時に溶解することを意味する。

【0033】

10

20

30

40

50

(i) 酸性モリブデン化合物；及びスクシンイミド、カルボン酸アミド、ヒドロカルビルモノアミン、ホスホルアミド、チオホスホルアミド、マンニッヒ塩基、分散粘度指数向上剤、又はそれらの混合物等の塩基性窒素化合物を、極性促進剤の存在下で反応させることによりモリブデン錯体を形成し、(ii) モリブデン錯体を硫黄含有化合物と反応させ、それにより硫黄及びモリブデンを含有する複合体を形成することにより、調製される硫化モリブデンを含有する複合体は、本発明の範囲内において有用である。硫化モリブデン含有複合体は、一般に、塩基性窒素化合物のモリブデン／硫黄錯体として述べることもできる。これらのモリブデン複合体の正確な分子式は、確実には知られていない。しかしながら、その原子価が酸素原子又は硫黄原子により満たされたモリブデンが、これらの複合体の調製に使用された、1種以上の塩基性窒素含有化合物により錯形成されるか、これらと塩を形成している化合物であると思われる。

10

## 【0034】

## &lt;潤滑粘度の油&gt;

潤滑粘度の油は、グループI、II、III、又はIVのベースストック、合成エステルベースストック、又はそれらの混合物から選択される。ベースストックのグループは、米国石油協会(API)の刊行物“Engine Oil Licensing and Certification System”(Industry Service Department, Fourteenth Edition, 1996年12月, 補遺1、1998年12月)中で定義されている。ベースストックは100において、好ましくは3mm<sup>2</sup>/s(cSt.)-12mm<sup>2</sup>/s(cSt.)、より好ましくは4mm<sup>2</sup>/s(cSt.)-10mm<sup>2</sup>/s(cSt.)、最も好ましくは4.5mm<sup>2</sup>/s(cSt.)-8mm<sup>2</sup>/s(cSt.)の粘度を有するであろう。

20

## 【0035】

(a) 以下の表Aで特定した試験方法を使用して測定すれば、グループIのミネラルオイルベースストックは90%より少ない飽和物及び／又は0.03%よりも多い硫黄を含み、80以上120未満の粘度指数を有する。

(b) 以下の表Aで特定した試験方法を使用すれば、グループIIのミネラルオイルベースストックは90%以上の飽和物及び0.03%以下の硫黄を含み、80以上120未満の粘度指数を有する。

(c) 以下の表Aで特定した試験方法を使用すれば、グループIIIのミネラルオイルベースストックは90%以上の飽和物と0.03%以下の硫黄を含み、120以上の粘度指数を有する。

30

(d) グループIVのベースストックは、ポリ-オレフィン(PAO)である。

(e) 使用できる適切なエステルベースストックは、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、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2量体、マロン酸、アルキルマロン酸等)と様々なアルコール(例えば、ブチルアルコール、ヘキシルアルコール、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、アジピン酸ジブチル、セバシン酸ジ(e-エチルヘキシル)、フマル酸ジン-n-ヘキシル、セバシン酸ジオクチル、アゼライン酸ジイソオクチル、アゼライン酸ジソデシル、セバシン酸ジオクチル、アゼライン酸ジイソオクチル、アゼライン酸ジソデシル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジデシル、セバシン酸ジエイコシル、リノール酸2量体の2-エチルヘキシルジエステル、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て形成される複合エステル等を含む。

40

## 【0036】

合成ベースストックオイルとして有用なエステルは、C<sub>5</sub>からC<sub>12</sub>のモノカルボン酸と、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、トリペンタエリスリトール等のポリオール及びポリオールエーテルとから製造されるものを含む。

50

## 【0037】

表A - ベースストックを試験するための分析方法

特性	試験方法
飽和物	ASTM D2007
粘度指数	ASTM D2270
硫黄	ASTM D2622, D4294, D4927, 又はD3120

## 【0038】

本発明の潤滑油組成物は、キャリアオイルとして、又は1種以上の添加剤の希釈剤として、多少のグループIのベースストックを含んでいてもよいことが認識されているものの、潤滑粘度の油は、好ましくはグループIのベースストックを実質的に含まない。

本発明の潤滑油組成物は、分散剤、清浄剤、追加の酸化防止剤(Supplemental Antioxidants)、摩擦改良剤、流動点降下剤、粘度指数向上剤、摩擦改良剤、腐食防止剤、消泡剤等を含む、1種以上の他の慣用の添加剤を更に含んでいてもよい。

## 【0039】

## &lt;分散剤&gt;

本発明の範囲内において有用な分散剤は、潤滑油に添加された場合、ガソリン中及びディーゼルエンジンに使用するに当たって、沈着物形成の減少に有効であることが知られている様々な窒素含有の無灰(無金属)分散剤を含む。本発明に有用な無灰の分散剤は、好適には、分散される粒子と相互作用することが可能な官能基を有する、油溶性の高分子の長鎖の主鎖を含む。典型的には、斯かる分散剤は、ポリマー骨格に付随するアミン、アミン-アルコール、又はアミドの極性部分を、しばしば架橋基を介して有する。適切な無灰分散剤は、例えば、長鎖炭化水素により置換されたポリカルボン酸及びモノカルボン酸又はそれらの無水物の、油溶性の塩、エステル、アミノ-エステル、アミド、イミド、及びオキサゾリン類；長鎖炭化水素のチオカルボキシレート誘導体；それに直接付随するポリアミン部分を有する長鎖脂肪族炭化水素；並びに長鎖置換フェノールを、ホルムアルデヒド及びポリアルケンポリアミンと縮合させることにより形成されるマンニッヒ縮合生成物から選択されてもよい。

## 【0040】

本発明の潤滑油組成物に適切な分散剤は、ポリアルケニル-置換モノ又はジカルボン酸、無水物又はエステルから誘導されるものであってもよく、その分散剤は少なくとも90の数平均分子量を有し、ポリアルケニル部分あたり、1.3より大きく1.7以下、好ましくは1.3より大きく1.6以下、最も好ましくは1.3より大きく1.5以下の官能基(モノ又はジカルボン酸を生成する部分)を有する(中間(medium)官能性分散剤)。官能性は、以下の式に従って決定できる。

$$F = (SAP \times M_n) / ((112,2000 \times A.I.) - (SPA \times MW)) \quad (1)$$

(式中、SPAは鹼化価(即ち、ASTM D94により決められる、反応生成物1グラム中の酸基を完全に中和するのに消費されたKOHのミリグラム数)であり；M<sub>n</sub>は出発物質のオレフィンポリマーの数平均分子量であり；A.I.は反応生成物中の活性成分の百分率であり(残りは、未反応のオレフィンポリマー、カルボン酸、カルボン酸無水物、又はカルボン酸エステル、及び希釈剤である)；及びMWは、カルボン酸、カルボン酸無水物、又はカルボン酸エステルの分子量(例えば、コハク酸無水物について98)である。)

## 【0041】

一般的に、それぞれのモノカルボン酸又はジカルボン酸を生成する部分は、求核性基(アミン、アルコール、アミド、又はエステルの極性部分)と反応し、ポリアルケニル置換カルボン酸アシル化剤中の官能基の数は、反応を終えた分散剤中の求核性基の数を決定するだろう。

本発明の分散剤のポリアルケニル部分は、少なくとも900、好適には少なくとも15

10

20

30

40

50

00、好ましくは1800と3000の間、例えば2000と2800の間、より好ましくは2100から2500、及び最もこのましくは2200から2400の数平均分子量を有する。分散剤の正確な分子量の範囲は、分散剤を誘導するために用いられるポリマーの種類、官能基の数、及び採用される求核性基の種類を含め、数々のパラメーターに依存するので、分散剤の分子量は、一般的には、ポリアルケニル部分の分子量により表現される。

ポリマーの分子量、具体的には

【数1】

$\overline{M}_n$

は、様々な既知の技術により決定される。一つの簡便な方法はゲルろ過クロマトグラフィー（GPC）であり、この方法は、更に分子量の分布情報も提供する（W.W.Yau, J.J.Kirkland and D.D.Bly, "Modern Size Exclusion Liquid Chromatography", John Wiley and Sons, New York, 1979参照）。特に低分子量のポリマーについて、分子量を決める上でのもう一つの有用な方法は、蒸気圧浸透圧法（例えば、ASTM D3592参照）である。

本発明の組成物において有用な分散剤を形成する上で適切なポリアルケニル部分は、好ましくは狭い分子量分布（MWD；多分散性とも言及される）を有し、これは数平均分子量（ $M_n$ ）に対する重量平均分子量（ $M_w$ ）の比により決められる。 $M_w/M_n$ が2.2より小さい、好ましくは2.0より小さいポリマーが最も望まれる。適切なポリマーは1.5から2.1、好ましくは1.6から1.8の多分散性を有する。

【0042】

本発明の分散剤の形成に採用される、適切な炭化水素又はポリマーは、ホモポリマー、共重合体、又は低分子量の炭化水素を含む。斯かるポリマーの一つの族には、エチレン及び/又は式  $H_2C = C HR^1$ （ここで、 $R^1$ は、1個から26個の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖のアルキル基であり、ポリマーは炭素-炭素不飽和、好ましくは、高度の末端エチニル不飽和を有する）を有する、少なくとも一つの $C_3$ から $C_{28}$ の-オレフィンのポリマーを含む。好ましくは、斯かるポリマーはエチレンと少なくとも1種の、上記式の-オレフィンとの共重合体を含み、ここで、 $R^1$ は1個から18個の炭素原子のアルキル、より好ましくは1個から8個の炭素原子のアルキル、より好ましくは1個から2個の炭素原子のそれである。

もう一つの有用なポリマーの類は、イソブテン、スチレン等のカチオン重合により調製されるポリマーである。この類によくあるポリマーは、35重量%から75重量%のブテン含量、及び30%から60%のイソブテン含量を有する $C_4$ 精油所流を、三塩化アルミニウム、三フッ化ホウ素等のルイス酸触媒の存在下で重合させることにより得られるポリイソブテンを含む。ポリ-n-ブテンを製造するためのモノマーの好ましい供給源は、ラフィネートIIのような石油供給流である。これらの原料は、米国特許第4,952,739号のような従来技術において開示されている。（例えば、 $AlCl_3$ 又は $BF_3$ 触媒を使った）ブテン流のカチオン重合によって容易に入手できるので、本発明においては、ポリイソブテンが最も好ましい主鎖である。斯かるポリイソブテンは、一般には、重合鎖あたり1個のエチレン性二重結合の量で、鎖に沿って位置する残留した不飽和を有している。好ましい実施態様は、純粋なイソブテン流又はラフィネートII流から調製されたポリイソブテンを使用して、末端ビニリデンオレフィンを有する反応性イソブテンポリマーを調製する。好ましくは、高度反応性ポリイソブチレン（HR-PIB）と呼称されるこれらのポリマーは、少なくとも65%、例えば、70%、より好ましくは少なくとも80%、最も好ましくは少なくとも85%の末端ビニリデン含量を有する。斯かるポリマーの調製は、例えば米国特許第4,152,499号に記載されている。HR-PIBは、Glissopal<sup>TM</sup>（BASF社製）及びUltravis<sup>TM</sup>（BP-Amoco社製）の商標名で知られており、商業的に入手可能である。

【0043】

採用されてもよいポリイソブチレンポリマーは、一般的に1500から3000の炭化水素鎖をベースとしている。ポリイソブチレンを製造するための方法が知られている。以

10

20

30

40

50

下に記載するように、ポリイソブチレンはハロゲン化（例えば、塩素化）、熱的「エン」反応、又は触媒（例えば、ペルオキシド）を使用したフリーラジカルグラフトにより官能化することができる。

炭化水素又はポリマー骨格は、例えば、カルボン酸生成部分（好ましくは酸部分又は酸無水物部分）を用い、上記3つの方法のいずれか、又はそれらの如何なる順序であってもよい組み合わせを用いて、ポリマー又は炭化水素鎖の炭素-炭素不飽和の部位で選択的に、又は鎖に沿って無作為に官能化することができる。

#### 【0044】

高分子炭化水素を不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物、又は不飽和カルボン酸エステルと反応させ、斯かる化合物の誘導体を調製する方法は、米国特許第3,087,936号、第3,172,892号、第3,215,707号、第3,231,587号、第3,272,746号、第3,275,554号、第3,381,022号、第3,442,808号、第3,565,804号、第3,912,764号、第4,110,349号、第4,234,435号、第5,777,025号、第5,891,953号；並びにEP0382450B1；CA-1,335,895；及びGB-A-1,440,219に開示されている。ポリマー又は炭化水素を、官能性部分又は化学物質（即ち、酸部分、酸無水物部分、エステル部分）が、主に炭素-炭素不飽和部位（エチレン性不飽和又はオレフィン不飽和とも呼称される）においてポリマー又は炭化水素鎖に付加するような条件で、ハロゲン補助的官能性付与（Halogen assisted Functionalization；例えば塩素化）の方法、又は熱的「エン」反応を用いて反応させることにより、ポリマー又は炭化水素を、例えば、カルボン酸生成部分（好ましくは酸又は酸無水物）を用いて官能化させてもよい。

10

20

30

#### 【0045】

選択的官能化は、60から250、好ましくは110から160、例えば120から140の温度で、0.5時間から10時間、好ましくは1時間から7時間、塩素又は臭素を、ポリマー中を通過させることで、ポリマー又は炭化水素の重量に基づいて、1質量%から8質量%、好ましくは3質量%から7質量%の塩素又は臭素となるよう、不飽和-オレフィンポリマーをハロゲン化（例えば、塩素化又は臭素化）することによって達成できる。得られる生成物が、ハロゲン化されたポリマー又は炭化水素（以後、主鎖）1モルに対して、所望のモル数の単不飽和のカルボキシル基を有する反応物質を含むように、ハロゲン化された主鎖を、次いで、必要な数の官能部分を主鎖に付加できる十分な単不飽和の反応物質と反応させる（例えば、単不飽和のカルボキシル基を有する反応物質、100から250、通常は180から235、0.5時間から10時間、例えば、3時間から8時間）。或いは、塩素が加熱した材料に添加されつつ、主鎖及び単不飽和のカルボキシル基を有する反応物質は、混合され加熱される。

様々な方法により、ポリマー鎖に沿って官能部分を無作為に連結することにより炭化水素又はポリマー骨格を官能化することができる。例えば、上述したように、フリーラジカル開始剤の存在下、ポリマーは、溶液の形態又は固形で、単不飽和のカルボキシル基を有する反応物質とグラフトさせててもよい。溶液中で行われる場合は、グラフト化は、100から260の範囲内、好ましくは120から240の範囲内の高温で行われる。好ましくは、フリーラジカルにより開始されたグラフト化は、例えば、最初の全油溶液に基づいて、1質量%から50質量%、好ましくは5質量%から30質量%のポリマーを含む鉱物潤滑油溶液中において達成されるであろう。

40

#### 【0046】

主鎖を官能化するために使用してもよい単不飽和反応物質は、(i) 単不飽和のC<sub>4</sub>からC<sub>10</sub>のジカルボン酸であって、(a)カルボキシル基がビニル（即ち、隣接する炭素原子に位置する）であり、(b)少なくとも1個、好ましくは両方の上記隣接する炭素原子が上記単不飽和の一部となっているもの；(ii) 例えば(i)の無水物、又はC<sub>1</sub>からC<sub>5</sub>アルコールにより誘導される(i)のモノエステル又はジエステル等の(i)の誘導体；(iii)炭素-炭素二重結合がカルボキシル基と共にした（即ち、-C=C-C）

50

O-の構造を有する)、単不飽和のC<sub>3</sub>からC<sub>10</sub>のモノカルボン酸; 及び(i v)C<sub>1</sub>からC<sub>5</sub>アルコールにより誘導される(i i i)のモノエステル又はジエステル等の(i i i)の誘導体を含むモノカルボン酸材料又はジカルボン酸材料(すなわち、酸材料、酸無水物材料、又は酸エステル材料)を含む。単不飽和カルボン酸材料(i)から(i v)の混合物もまた使用されてもよい。主鎖と反応させることにより、単不飽和のカルボキシル基を有する反応物質の単不飽和は飽和される。それゆえ、例えば、マレイン酸無水物は主鎖が置換されたコハク酸無水物となり、アクリル酸は主鎖が置換されたプロピオン酸になる。斯かる単不飽和のカルボキシル基を有する反応物質の例としては、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸、マレイン酸無水物、クロロマレイン酸、クロロマレイン酸無水物、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、及び前述したものの低級アルキル(例えば、C<sub>1</sub>からC<sub>4</sub>アルキル)エステル(例えば、マレイン酸メチル、フマル酸エチル、及びフマル酸メチル)が挙げられる。

## 【0047】

必要とされる官能性を供するために、単不飽和のカルボキシル基を有する反応物質は、好ましくはマレイン酸無水物であり、典型的には、ポリマー又は炭化水素のモル数を基準として、等モル量から100質量%過剰、好ましくは5質量%過剰から50質量%過剰の範囲の量で使用することができる。未反応の過剰な単不飽和のカルボキシル基を有する反応物質は、例えば、必要な場合はストリッピングにより、通常は減圧下で最終的な分散剤生成物から除去することができる。

## 【0048】

官能化された油溶性高分子炭化水素主鎖は、次いで、アミン、アミノアルコール、アルコール、金属化合物、又はそれらの混合物等の求核性反応物質を用いて、対応する誘導体に誘導される。官能化されたポリマーを誘導体化するのに有用なアミン化合物は、少なくとも1種のアミンを含み、1種以上の追加のアミン又は他の反応性基若しくは極性基を含んでいてもよい。これらのアミンは、ヒドロカルビルアミンであってもよく、主に、ヒドロカルビル基が、例えばヒドロキシル基、アルコキシル基、アミド基、ニトリル、イミダゾール基等の他の基を有するヒドロカルビルアミンであってもよい。特に有用なアミン化合物は、例えば、全炭素原子が2個から60個、例えば2個から40個、例えば3個から20個であり、分子あたり、1個から12個、例えば3個から12個、好ましくは3個から9個、最も好ましくは6個から7個の窒素原子を有する、ポリアルケンポリアミン及びポリオキシアルケンポリアミン等のモノアミン及びポリアミンを含む。アンモニアとアルキレンジヒドリドの反応により調製されるもののような、アミン化合物の混合物も有利に使用することができる。好ましいアミンは、例えば1,2-ジアミノエタン; 1,3-ジアミノプロパン; 1,4-ジアミノブタン; 1,6-ジアミノヘキサン; 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等のポリエチレンアミン類; 及び1,2-プロピレンジアミン及びジ-(1,2-プロピレン)トリアミン等のポリプロピレンアミン類等の脂肪族飽和アミンである。PAMとして知られる、斯かるポリアミン混合物は商業的に入手可能である。特に好ましいポリアミン混合物は、PAM製品からライトエンド(light end)を留去することにより誘導される混合物である。「ヘビー」PAM、或いはHPAMとして知られる、結果として生じる混合物も商業的に入手可能である。PAM及び/又はHPAM両方の特性及び特質は、例えば、米国特許第4,938,881号、第4,927,551号、第5,230,714号、第5,241,003号、第5,565,128号、第5,756,431号、第5,792,730号、及び第5,854,186号に記載されている。

## 【0049】

他の有用なアミン化合物は、1,4-ジ(アミノメチル)シクロヘキサン等の脂環式ジアミン及びイミダゾリン類等の複素環式窒素化合物を含む。もう一つの有用な類のアミンは、米国特許第4,857,217号、第4,956,107号、第4,963,275号、及び5,229,022号に開示されたポリアミド及び関連するアミドアミンである。米国特許第4,102,798号、第4,113,639号、第4,116,876号

10

20

30

40

50

、及びU K 9 8 9 , 4 0 9 に記載されたトリス(ヒドロメチル)アミノメタン( T A M )も使用可能である。デンドリマー、星型アミン、及び櫛型構造のアミンも使用することができる。同様に、米国特許第5,053,152号に記載された縮合アミンを使用してもよい。官能化されたポリマーは、例えば、米国特許第4,234,435号及び第5,229,022号、並びにE P - A - 2 0 8 , 5 6 0 に記載された慣用の技術を用いて上記アミン化合物と反応させる。

#### 【 0 0 5 0 】

官能化された、油溶性高分子炭化水素主鎖は、また、1価アルコール及び多価アルコールのようなヒドロキシ化合物、又はフェノール及びナフトールのような芳香族化合物を用いて誘導されてもよい。好ましい多価アルコールは、アルキレン基が2から8の炭素原子を有するアルキレングリコールを含む。他の有用な多価アルコールは、グリセロール、グリセロールのモノオレイン酸エステル、グリセロールのモノステアリン酸エステル、グリセロールのモノメチルエーテル、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、及びこれらの混合物を含む。エステル分散剤は同様に、アリルアルコール、桂皮アルコール、プロパルギルアルコール、1-シクロヘキサン-3-オール、及びオレイルアルコール等の不飽和アルコールから誘導されてもよい。無灰分散剤を得ることができるアルコールの更に他の類には、オキシアルキレン及びオキシアリーレンを含む、エーテルアルコールが含まれる。斯かるエーテルアルコールとしては、アルキレン基が1個から8個の炭素原子を有する150までのオキシアルキレン基を有するエーテルアルコールが例示される。エステル分散剤は、コハク酸のジエステル、又は酸エステル-即ち、部分的にエステル化されたコハク酸-、並びに部分的にエステル化された多価アルコール又は多価フェノール(即ち、結合されていないアルコール又はフェノール性水酸基を有するエステル)であってもよい。エステル分散剤は、例えば米国特許第3,381,022号に記載された複数の知られた方法のうちのいずれかにより調製されてもよい。

#### 【 0 0 5 1 】

高分子量無灰分散剤のもう一つの類には、マンニッヒ塩基縮合生成物が含まれる。一般的に、これらの生成物は、例えば米国特許第3,442,808号に開示されているように、1モルの長鎖アルキル置換モノヒドロキシ又はポリヒドロキシベンゼンを、1から2.5モルのカルボニル化合物(例えば、ホルムアルデヒド及びパラホルムアルデヒド)及び0.5から2モルのポリアルキレンポリアミンと縮合することにより調製される。斯かるマンニッヒ塩基縮合生成物は、ベンジル基上の置換基として、メタロセン触媒重合のポリマー生成物を含んでいてもよく、又は米国特許第3,442,808号に記載された方法と同様の方法で、コハク酸無水物上に置換されたポリマーを含む化合物と反応させてもよい。メタロセン触媒系を用いて合成され官能化された及び/又は誘導されたオレフィンポリマーは、上記で特定された刊行物に記載されている。

#### 【 0 0 5 2 】

本発明の潤滑油組成物に使用する上で適切な分散剤は、好ましくは非ポリマー(例えば、モノスクシンイミド又はビススクシンイミド)のものである。

本発明の潤滑油組成物に使用される分散剤は、一般的に米国特許第3,087,936号、第3,254,025号、及び第5,430,405号により教示される、慣用の方法によりホウ素化されていてもよい。分散剤のホウ素化は、アシル窒素含有分散剤を、アシル化された窒素複合体1モルに対し、0.1から20の原子比のホウ素を供するのに十分な量で、例えば酸化ホウ素、ハロゲン化ホウ素、ホウ素酸、及びホウ素酸のエステル等のホウ素化合物で処理することによって容易に達成することができる。

#### 【 0 0 5 3 】

生成物中、脱水されたホウ酸ポリマー(主に( $H B O_2$ )<sub>3</sub>)として現れるホウ素は、分散剤のイミド及びジイミドに、アミン塩(例えば、ジイミドのメタロセン塩)として付随しているものと考えられる。ホウ素化は、十分な量のホウ素化合物、好ましくはホウ酸を、通常はスラリーとして、アシル窒素化合物に添加し、攪拌しながら135から190、例えば140から170で、1時間から5時間加熱し、次いで窒素ストリッピング

10

20

30

40

50

グを行うことにより行うことができる。或いは、ホウ素処理は、水を除去しつつ、ホウ酸をジカルボン酸材料とアミンの加熱した反応混合物に添加することで行うこともできる。この技術分野において知られている他の後処理反応もまた適用することができる。

仮にホウ素化された分散剤が本発明の潤滑油組成物中に存在する場合、ホウ素化された分散剤の形態で潤滑油組成物に供されるホウ素の量は、好適には 150 ppm 未満、好ましくは 100 ppm 未満、より好ましくは 80 ppm 未満、特には 70 ppm 以下である。

#### 【 0 0 5 4 】

##### < 清浄剤 >

本発明の潤滑油組成物は中性又は過塩基化金属含有潤滑油清浄剤を含んでいてもよい。これらの金属清浄剤は、上記油の硫化灰分含量が必要とされるレベル以下に留まる範囲内で、それらに通常付随する機能を供する量で存在していてもよく、一般的には 0.5 質量 % から 3 質量 % の量で使用される。

金属含有、即ち灰形成清浄剤は、沈着物を減少又は除去する清浄剤、及び酸性中和剤又は防錆剤の両方として機能し、磨耗及び腐食を減少させ、エンジン寿命を延ばす。清浄剤は、一般的には、極性の頭部と長い疎水性の尾部とを有し、極性の頭部は酸性有機化合物の金属塩を含む。上記塩は、実質的には化学量論的量の金属を有していてもよく、ここでは通常、正塩又は中性塩として記載され、典型的には、0 mg KOH / g から 80 mg KOH / g の全塩基価 (TBN ; ASTM D-2896 で測定できる) を有するであろう。酸化物又は水酸化物等の過剰な金属化合物を、二酸化炭素等の酸性ガスと反応させることにより、大量の金属塩基を含むことができる。結果として生じる過塩基化清浄剤は、金属塩基 (炭酸塩) ミセルの外層として中和された清浄剤を含む。斯かる過塩基化清浄剤は、150 mg KOH / g 以上の TBN を有していてもよく、典型的に使用される過塩基化清浄剤は、250 mg KOH / g から 450 mg KOH / g 又はそれより大きい TBN を有する。

#### 【 0 0 5 5 】

通常採用される清浄剤は、油溶性の中性又は過塩基性のスルホン酸塩、フェネート類、硫化フェネート類、チオホスホン酸塩、サリチル酸塩、及びナフテン酸塩、並びに他の油溶性の金属 - 特に、アルカリ金属又はアルカリ土類金属 (例えば、バリウム、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) - のカルボン酸塩を含む。最も広く使用される金属は、カルシウム及びマグネシウムであり - これらは両方が潤滑油に用いられる清浄剤に存在していてもよく - 並びにカルシウム及び / 又はマグネシウムと、ナトリウムとの混合物である。組み合わせた清浄剤は、過塩基性であっても中性であってもその両者であっても、使用することができる。

スルホン酸塩は典型的には、石油の分画により、又は芳香族炭化水素のアルキル化により得られる、アルキル置換芳香族炭化水素をスルホン化することにより得られるスルホン酸から調製してもよい。アルカリルスルホン酸塩は、通常、9 個から 80 個又はそれより多い炭素原子を有し、好ましくはアルキル置換された芳香族部分あたり、16 個から 60 個の炭素原子を有する。

#### 【 0 0 5 6 】

フェノール類及び硫化フェノール類の金属塩は、酸化物又は水酸化物等の適切な金属化合物との反応により調製され、中性の又は過塩基性の生成物を、この技術分野によく知られた方法により得ることができる。硫化フェノール類は、フェノールを硫黄、又は硫化水素、モノハロゲン化硫黄、若しくはジハロゲン化硫黄等の硫黄含有化合物と反応させることにより調製し、一般的には、2 個又はそれよりも多いフェノール類が硫黄を含有する架橋により架橋された化合物の混合物である生成物を形成してもよい。

カルボン酸塩清浄剤、例えばサリチル酸塩は、芳香族カルボン酸を、酸化物又は水酸化物等の適切な金属化合物と反応させることにより調製することができ、中性の又は過塩基性の生成物を、この技術分野によく知られた方法により得ることができる。芳香族カルボン酸の芳香族部分は、窒素及び酸素等のヘテロ原子を有していてもよい。上記部分は炭素

10

20

30

40

50

原子のみを有していることが好ましく；より好ましくは、上記部分は6個以上の炭素原子を有していてもよく；例えば、ベンゼンは好ましい部分である。芳香族カルボン酸は、例えば他の環と融合した又はアルキレン架橋を介して連結された1個以上のベンゼン環等、1個以上の芳香族部分を有していてもよい。

【0057】

油溶性のサリチル酸類における好ましい置換基は、アルキル置換基である。アルキル置換サリチル酸においては、上記アルキル基が有利には5個から100個、好ましくは9個から30個、特には14個から20個の炭素原子を有する。1個以上のアルキル基がある場合、十分な油溶性を保証するため、全てのアルキル基における平均的な炭素原子数が好ましくは少なくとも9個となる。アルキルサリチル酸カルシウムが本発明に好ましく用いることができる。

【0058】

<摩擦改良剤>

摩擦改良剤は、脂肪族アミン又はエトキシ化脂肪族アミン、脂肪族脂肪酸アミド、脂肪族カルボン酸、オレイン酸グリセロールに例示される脂肪酸のグリセロールエステル等の多価アルコールの脂肪族カルボン酸エステルを含み、好ましくは、脂肪族カルボン酸エステル-アミド、脂肪族ホスホン酸塩、脂肪族チオホスホン酸塩等を含み、ここで、上記化合物に好適に油溶性を与えるために脂肪族基は通常、約8個以上の炭素原子を含む。同様に、1種以上の脂肪族コハク酸又は脂肪族コハク酸無水物をアンモニアと反応させることにより形成される脂肪族置換スクシンイミドも適切である。

典型的には、摩擦改良剤は潤滑油組成物の0.02質量%から2.0質量%を構成する。好ましくは、0.05質量%から1.0質量%の摩擦改良剤が使用される。

【0059】

<潤滑油流動性向上剤>

流動点降下剤（或いは潤滑油流動性向上剤としても知られている）は、流体が流動可能となる又は注入可能となる最低温度を低下させる。斯かる添加剤はよく知られている。流体の低温での流動性を改良するこれらの添加剤の典型は、C<sub>8</sub>からC<sub>10</sub>のジアキルフル酸エステル／ビニル酢酸の共重合体、ポリアルキルメタクリル酸塩等である。これらは、0.01質量%から5.0質量%、好ましくは0.1質量%から3.0質量%の量で使用することができる。それらは、ミネラルオイルベースストックが使用される場合に使用されることが好ましいが、ベースストックがPAO又は合成エステルである場合には必要とされない。

【0060】

<粘度調整剤>

粘度調整剤（VM）は、潤滑油に高温及び低温での操作性を付与するように機能する。使用されるVMは、単独の機能を有していてもよいし、又は多機能のものであってもよい。粘度調整剤は、0.01質量%から2.0質量%、好ましくは1.0質量%から10.0質量%の量で存在してもよい。

分散剤としても機能する多機能の粘度調整剤も知られている。適切な粘度調整剤は、ポリイソブチレン、エチレンとプロピレンと高オレフィンとの共重合体、ポリメタクリル酸エステル、ポリアルキルメタクリル酸エステル、メタクリル酸エステル共重合体、不飽和ジカルボン酸とビニル化合物との共重合体、スチレンとアクリル酸エステルとの共重合体、及び部分的に水素化されたスチレン／イソブレン、スチレン／ブタジエン、及びイソブレン／ブタジエン共重合体、並びに部分的に水素化されたブタジエン及びイソブレンの単独重合体及びイソブレン／ジビニルベンゼンである。

【0061】

<消泡剤>

泡制御は、例えば、シリコンオイル又はポリジメチルシロキサン等、ポリシロキサン系の消泡剤を含む多くの化合物によりもたらされる。

上記添加剤のうちの一部は、多数の効果を供し、従って、例えば単独の添加剤が分散剤

10

20

30

40

50

- 酸化防止剤としても作用しうる。このアプローチはよく知られており、更なる説明は必要とされない。

それぞれの添加剤は、如何なる簡便な方法でベースストックに含まれてもよい。それ故、それぞれの成分は、それをベースストック又は基油ブレンド中に、所望の水準の濃度で分散又は溶解させることにより、ベースストック又は基油ブレンドに直接添加されてもよい。斯かる混合は室温で行ってもよいし、高温で行ってもよい。生成物を含む発明は、潤滑油組成物を形成するための添加剤成分の混合に由来する。

【0062】

好ましくは、粘度調整剤及び流動点降下剤以外の全ての添加剤は、濃縮物、又は出来上がった潤滑油を製造するためにベースストックに統いて混合され、本明細書において添加剤パッケージとして記載される添加剤パッケージに混合される。上記濃縮物は、典型的には、濃縮物が所定量のベース潤滑油と組み合わせたとき、出来上がった調製物において所望の濃度を供するような、適切な量で上記添加物を含有するように調製される。

上記濃縮物は、好ましくは米国特許第4,938,880号に記載された方法に従って製造される。その特許は、予め少なくとも100の温度で混合された無灰分散剤と金属清浄剤のプレ混合物を製造することを記載している。その後、プレ混合物は少なくとも85に冷却され、追加の成分が添加される。

複数の添加剤を含有する濃縮物を製造する場合は、混合された添加物の粘度の安定性を維持する添加剤を含有させることが好ましいかもしれない。それゆえ、極性基を有する添加剤が、プレ混合段階において好適に低い粘度を得たとしても、延長された期間の間保管されることにより、一部の組成物の粘度は増加することが観察される。この粘度増加を制御するのに有効な添加剤としては、以上に開示された無灰分散剤の調製に使用されたモノ-若しくはジカルボン酸、その酸無水物、又はそのエステルとの反応により官能化された長鎖炭化水素を含む。

【0063】

出来上がったクランクケースの潤滑油調製物は、残りをベースストックとして、2質量%から20質量%、好ましくは4質量%から18質量%、もっとも好ましくは5質量%から17質量%の濃縮物又は添加剤パッケージを採用してもよい。

【実施例1】

【0064】

本発明は、ほんの一例として、以下の実施例を参照して更に説明されるであろう。

特に明示しない限り、実施例で使用された硫化脂肪酸エステルは、米国Dover Chemical Corporation社から入手できるBase 10SEである。

【0065】

<実施例1>

表1で提示される調製物を、ASTM D-3720-07 自動車エンジンオイルを評価するための標準試験方法、シーケンスI I I G、火花点火エンジンに従って、I I I Gエンジン試験にかけた。粘度の増加と弁の磨耗を測定した。

【0066】

表1

10

20

30

40

添加剤	試験限界	油1 質量%	油2 質量%
硫化脂肪酸エステル		1.0	1.0
ジチオカルバミン酸モリブデン			0.009
分散剤		3.300	3.300
スルホン酸カルシウム清浄剤 (300BN)		1.600	1.550
Z D D P		0.960	0.960
アミン/ヒンダードフェノール酸化防止剤混合物		0.700	0.550
消泡剤		0.001	0.001
グループ I I ベースストック		80.585	80.734
グループ I I I ベースストック		9.900	9.900
グループ I ベースストック		0.933	0.933
粘度調整剤		1.021	1.063
ホウ素 p p m		<5	<5
モリブデン p p m		0	5
硫酸塩配分 質量%		0.464	0.464
リン 質量%		0.077	0.077
硫黄 質量%		0.260	0.258
100時間での粘度上昇 %	最大150%	94.2	94.3
加重ピストンデポジット評点	3.5分	4.78	3.89
平均的なカムとリフターの磨耗	最大60 $\mu$ m	16.5	23
熱せられたリングスタック	なし	なし	なし
油の消費	最大4.61	4.02	3.89

10

20

## 【0067】

表1の試験データは、硫化脂肪酸エステルを含む調製物が、モリブデンを含む場合及び含まない場合のいずれにおいても、粘度増加及び磨耗性能についての I I I G エンジン試験の基準に合格したことを示す。

30

## 【0068】

## &lt;実施例2&gt;

表2で特定される油を銅腐食試験 (ASTM D130-04e1 銅剥離試験による石油生成物からの銅に対する腐食性のための標準試験方法)にかけた。硫化脂肪酸エステルの存在にもかかわらず、上記潤滑油はなお、銅腐食試験に合格したことが見受けられる。

## 【0069】

表2

40

添加剤	油4 質量%
分散剤	3.20
硫酸カルシウム清浄剤(300BN)	1.60
Z D D P	0.96
アミン酸化防止剤	0.50
硫化エステル	1.04
ジチオカルバミン酸モリブデン	0.10
GMO摩擦改良剤	0.15
エトキシ化亜鉛アミン摩擦改良剤	0.125
消泡剤	0.002
粘度調整剤	7.800
ベースストック	残り
リン 質量%	0.077
硫黄 質量%	0.270
硫酸塩配合 質量%	0.464
モリブデン p p m	55
ホウ素 p p m	<5
D130(最大2B)	1B

10

20

## 【0070】

## &lt;実施例3&gt;

表3で特定される油を、ASTM D7216-05 自動車エンジンオイルの典型的なシールエラストマーへの適合性を決定するための標準試験方法を使用して、ニトリルシールへの適合性について調査した。性能は予測されたG F - 5の要件と比較した。

## 【0071】

表3

30

添加物	予測された 限界	油5 質量%	脂6 質量%
硫化エステル		1.00	1.000
ジチオカルバミン酸モリブデン		0.050	0.000
分散剤		2.660	3.300
スルホン酸カルシウム清浄剤(300BN)		1.600	1.600
Z D D P		0.960	0.960
アミン／ヒンダードフェノール酸化防止剤混合物		0.400	0.250
消泡剤		0.002	0.002
ベースストック		残り	残り
硫酸塩灰分 質量%		0.464	0.464
リン 質量%		0.077	0.077
硫黄 質量%		0.260	0.260
M o p p m		28	0
B p p m		≤5	≤5
HN B R - 1 : 体積変化%	-5.5	0.57	0.34
HN B R - 1 : 硬度変化%	-5.5	1	0
HN B R - 1 : 張力強度変化%	-20.10	-3.1	-10
HN B R - 1 : 伸長変化%	-35.0	-26.5	-31.2
HN B R - 1 : 50%伸長における 張力強度変化%	-10.35	1.5	1.27

## 【0072】

硫化エステルが存在するにも関わらず、合格する結果はモリブデンチジオカルバミン酸を含む場合又は含まない場合で達成されたことが見受けられた。

## 【0073】

## &lt;実施例4&gt;

様々な異なる複数の硫黄含有化合物を含む油について、標準試験方法ASTM D7097 (MHT4プロトコル)を使用した熱酸化エンジンオイルシュミレーション試験(T E O S T)で、抗酸化性能を試験した。3.36質量%の分散剤、0.28質量%の摩擦改良剤、1.63質量%のスルホン酸カルシウム清浄剤(300BN)、0.5質量%のジフェニルアミン酸化防止剤、0.002質量%の消泡剤、0.98質量%のジアルキルジチオリン酸亜鉛、7.2質量%の粘度調整剤を含み、及び残りはベースストックである潤滑油組成物を、表4に記載された硫黄含有化合物と混合し、油7から油11を供した。油7から油11における硫黄含有化合物の量は、それぞれにおける硫黄の寄与が同じになるようにした。

表4は、油7から油11と同じ潤滑油を含むが、硫黄含有化合物の代わりに脂肪酸メチルエステルが存在する油12についての結果も示す。この材料は油7の硫化オレフィンの硫化の前の原料材料であり、硫化による抗酸化性能への影響を示すために含有される。

## 【0074】

表4

10

20

30

40

添加剤	油7	油8	油9	油10	油11	油12
硫化脂肪酸エステル	0.80					
2 硫化ジオクチル		0.37				
3 硫化ジ tert -ブチル			0.19			
2 硫化ジベンジル				0.30		
2 硫化ジアリル					0.19	
脂肪酸メチルエステル						0.8
ホウ素 ppm	0	0	0	0	0	0
モリブデン ppm	0	0	0	0	0	0
硫酸塩灰分 質量%	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78
リン 質量%	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
硫黄 質量%	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21
沈着物 (mg)	60.3	67.8	69.05	67.3	69.7	77.9

## 【0075】

期待されたとおり、油7と油12とを比較すれば、更なる硫黄の存在によって抗酸化性能の改善が示される。表4によればまた、油7の硫化脂肪酸エステルが、油8から油11の試験された他の硫黄含有化合物に比べ、改善された抗酸化性能を示すことが示された。

## 【0076】

## &lt;実施例5&gt;

標準試験方法ASTM D6594に従った高温腐食ベンチ試験を使用して、一連の油を試験した。9.52質量%の分散剤、0.67質量%のスルホン酸カルシウム清浄剤(300BN)、0.93質量%のスルホン酸カルシウム清浄剤(405BN)、0.82質量%のカルシウムフェネート清浄剤(147BN)、0.5質量%のジフェニルアミン酸化防止剤、0.005質量%の消泡剤、1.40質量%のジアルキルジチオリン酸亜鉛、10.02質量%の粘度調整剤を含み、及び残りはベースストックである、潤滑油組成物を、表5に記載された硫黄含有化合物と混合し、油13から油18を供した。油13から油18のそれぞれにおける硫黄含有化合物の量は、それぞれにおける硫黄の寄与が同じになるようにした。

表5は、油13から油18と同じ潤滑油を含むが、硫黄含有化合物の代わりに脂肪酸メチルエステルが存在する油19についての結果も示す。この材料は、油13の硫化オレフィンの硫化の前の原料材料であり、硫化による耐食性能への影響を示すために含有される。

## 【0077】

表5

添加剤	油13	油14	油15	油16	油17	油18	油19
硫化脂肪酸エステル	0.80						
2 硫化ジオクチル		0.37					
3 硫化ジ <i>tert</i> -ブチル			0.18				
T D Z				0.23			
2 硫化ジベンジル					0.30		
2 硫化ジアリル						0.19	
脂肪酸メチルエステル							0.8
ホウ素 ppm	0	0	0		0	0	0
モリブデン ppm	0	0	0		0	0	0
硫酸塩灰分 質量%	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73
リン 質量%	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
硫黄 質量%	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21
C u ppm	18.8	182	9.5	15.8	624.8	194.2	5.5
P b ppm	125.7	231.5	35.3	287.6	8.7	8.1	135.2

## 【 0 0 7 8 】

表 5 から、脂肪酸メチルエステルの硫化により、銅の腐食が微増するものの、鉛の腐食にはほとんど影響がないことが見受けられる。他の硫黄含有化合物には、銅及び／又は鉛の耐食性能において、油 13 の硫化脂肪酸エステルよりも良好な性能を示すものもあるが、より悪い性能を示すものもある。油 13 の硫化脂肪酸エステルが許容可能な銅の腐食性能と、鉛の腐食性能を供することが見て取れる。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 10M 137/10	(2006.01)	C 10M 137/10	A
C 10M 139/00	(2006.01)	C 10M 139/00	A
C 10N 30/10	(2006.01)	C 10N 30:10	
C 10N 30/12	(2006.01)	C 10N 30:12	
C 10N 40/25	(2006.01)	C 10N 40:25	

(74)代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(72)発明者 ベンジャミン アール エルヴィッジ

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

(72)発明者 ナンシー ゼット ディッグス

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07036 リンデン イースト リンデン アベニュー  
1900

(72)発明者 ニール ジェイ ミルン

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

(72)発明者 ナイジェル エイ メイル

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

審査官 坂井 哲也

(56)参考文献 特開2003-082377(JP, A)

特開2002-105476(JP, A)

特開昭62-192495(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 10M 101/00 - 177/00