

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97126494

※申請日期：97年07月11日

※IPC分類：

C10M 129/20 (2006.01)

C10M 133/40 (2006.01)

C10M 133/44 (2006.01)

C10M 169/04 (2006.01)

C10N 30/06 (2006.01)

C10N 40/25 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 耐磨耗劑、潤滑劑用添加劑組成物及潤滑油組成物

(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 出光興產股份有限公司

(英) IDEMITSU KOSAN CO., LTD.

代表人：(中) 1. 天坊昭彥

(英) 1. TEMBO, AKIHIKO

地址：(中) 日本國東京都千代田區丸之內三丁目一番一號

(英) 1-1, Marunouchi 3-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本

JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓名：(中) 鎌野秀樹

(英) KAMANO, HIDEKI

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓名：(中) 甲嶋宏明

(英) KOSHIMA, HIROAKI

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2007/08/08 ; 2007-206888 有主張優先權

五、中文發明摘要

發明之名稱：耐磨耗劑、潤滑劑用添加劑組成物及潤滑油組成物

本發明為提供耐磨耗劑，其係由具有來自選自吡啶類、吡咯類、嘧啶類、吡唑類、噻嗪類、咪唑類、吡嗪類、三嗪類、三唑類、四唑類、噁唑類、噁二唑類、噻唑類、噻二唑類、呋喃類、二噁烷類、吡喃類、噻吩類之化合物之雜環骨架的雜環化合物，及/或該雜環化合物與選自硼化合物、鉬化合物及矽化合物的化合物之反應生成物所成者，並提供耐磨耗性、減低摩擦性、維持鹼價性優良之潤滑油用耐磨耗劑以及含有該耐磨耗劑之潤滑油組成物。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於耐磨耗劑及含有其之潤滑油組成物。更詳言之，本發明係關於具有與先前所使用之耐磨耗劑同等以上之耐磨耗性能、減低摩擦性能及維持鹼價性能之耐磨耗劑，特別可用於汽油引擎、柴油機及燃氣機等之內燃機構之含有該耐磨耗劑的潤滑油組成物。

【先前技術】

於現在的汽車用引擎中為了將排出的氣體清淨化，乃使用氧化觸媒、三元觸媒、NO_x吸藏型還原觸媒、柴油特殊過濾器（DPF）等。

此些排出氣體的後處理裝置已知受到引擎油中之金屬成份、磷成份及硫成份的不良影響，當然以儘可能降低此些成份為佳。

更且，減少引擎油中之金屬成份、磷成份及硫成份於觸媒的惡化對策上為佳。

引擎油的耐磨耗劑長期使用二烷基二硫基磷酸鋅，於目前亦被認為係為必須的添加劑。

二烷基二硫基磷酸鋅為含有金屬成份、磷成份及硫成份，此二烷基二硫基磷酸鋅的分解物變成硫酸、磷酸，消耗引擎油中的鹼性化合物，令換油期間變成極短，故期望有替代的耐磨耗劑。

又，同樣的情事於引擎油以外的其他潤滑油亦被提及

雜環化合物於潤滑油的應用例記載於下述之專利文獻

於專利文獻 1 中，使用苯并三唑作為防腐劑。

於專利文獻 2 中，記載三唑衍生物應用於冷凍機油組成物，主張耐磨耗性的效果。

於專利文獻 3 中，使用咪唑氟衍生物作為表面處理劑

於專利文獻 4 中，記載使用聚苯并咪唑作為具有內部潤滑劑的聚合物。

於專利文獻 5 中，記載關於含有噻二唑和苯并三唑，且耐磨耗性優良之活性懸浮液用之流體組成物。

於專利文獻 6 中，記載將三嗪衍生物作為潤滑劑及燃料用之分散劑。

於專利文獻 7 中，記載作為潤滑劑用之吡啶硫酮添加劑。

於專利文獻 8 中，記載具有三嗪構造之低牽引性流體

更且，於專利文獻 9 中，記載含有三嗪衍生物之耐磨耗性潤滑劑組成物。

專利文獻 10 為使用經取代噻吩作為氟利昂壓縮機所使用的耐磨耗劑。

專利文獻 11 為記載經取代吡啶衍生物，經取代二嗪衍生物作為雜環化合物。

但是，所記載之化合物並未達到要求耐磨耗性之程度，具有實用性能上之問題。

專利文獻 1：特開昭 64-29497 號公報

專利文獻 2：特開平 06-100881 號公報

專利文獻 3：特開平 06-157471 號公報

專利文獻 4：特表平 07-506860 號公報

專利文獻 5：特開平 08-165483 號公報

專利文獻 6：特表 2002-534436 號公報

專利文獻 7：特表 2003-505577 號公報

專利文獻 8：特開 2004-315703 號公報

專利文獻 9：特開 2004-331950 號公報

專利文獻 10：特開昭 58-103594 號公報

專利文獻 11：特開昭 62-243692 號公報

【發明內容】

本發明為以提供耐磨耗性、減低摩擦性、維持鹼價性優良，且可用於作為耐磨耗劑之雜環化合物，該雜環化合物與硼化合物、鉬化合物及矽化合物中選出之化合物的反應生成物，以及含有其之潤滑油組成物為其目的。

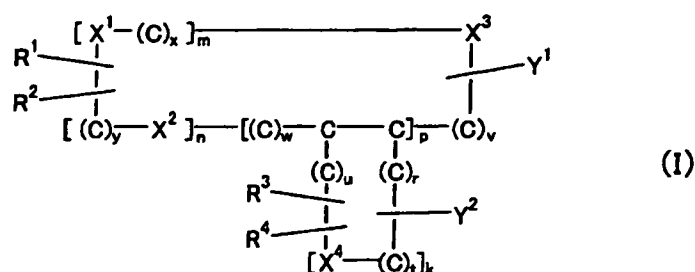
本發明者等人為鑑於前述先前技術之現狀，進行開發出提高耐磨耗性之潤滑油組成物，結果發現具有特定化學構造之雜環化合物、及該雜環化合物與選自硼化合物、鉬化合物及矽化合物的化合物之反應生成物為顯示作為耐磨耗劑的優良特性，並於內燃機構和驅動系傳遞機構中可對

潤滑油賦予耐磨耗性，且完成本發明。

即，本發明為提供

1. 一種耐磨耗劑，其特徵為係由於下述一般式 (I) 所示環狀部分可具有雙鍵的雜環化合物、及/或該雜環化合物與選自於硼化合物、鋁化合物及矽化合物的化合物之反應生成物所成者；

[化1]



[一般式 (I) 中， X^1 、 X^2 、 X^3 及 X^4 各獨立表示 N 或 NH、O 或 S， p 表示 0 或 1； x 及 y 各獨立表示 0~2 的整數， u 及 r 各獨立表示 0~3 的整數， t 及 w 各獨立表示 0~3 的整數； p 為 0 時， v 表示 0~5 的整數， p 為 1 時， v 表示 0~3 的整數； n 及 m 各獨立表示 0 或 1， k 表示 0~3 的整數， p 為 0 時， x 、 y 、 n 、 m 及 v 不會同時為 0； $R^1 \sim R^4$ 各獨立表示鍵結於碳原子的氫原子或可具有至少 1 種選自胺基、醯胺基、醚基及羧基之取代基的烴基， p 為 0 時， R^1 及 R^2 不會同時為氫原子， p 為 1 時， $R^1 \sim R^4$ 不會同時為氫原子； Y^1 及 Y^2 各獨立表示氫原子、鹵素原子、或選自胺基、醯胺基、羥基、羰基、醛基、羧基、酯基及醚基中之官能基、或可具有至少 1 種選自同官能基中之官能基的全碳數為 1~150

之烴基〕、

2.如上述1記載之耐磨耗劑，其中一般式(I)中 p 為0或1， X^1 、 X^2 或 X^3 各獨立為N或NH、O或S。

3.如上述1或2記載之耐磨耗劑，其中一般式(I)具有來自選自吡啶類、吡咯類、嘧啶類、吡唑類、噻嗪類、咪唑類、吡嗪類、三嗪類、三唑類、四唑類、噁唑類、噁二唑類、噻唑類、噻二唑類、呋喃類、二噁烷類、吡喃類、噻吩類之化合物的雜環骨架者。

4.一種潤滑油組成物，其特徵為含有如上述1~3中任一項記載之耐磨耗劑、

5.如上述4記載之潤滑油組成物，其中以潤滑油組成物全量為基準之鋅含有量，以元素換算為600質量ppm以下、

6.如上述4記載之潤滑油組成物，其中以潤滑油組成物全量為基準之磷含有量，以元素換算為500質量ppm以下、

7.如上述4~6中任一項記載之潤滑油組成物，其為使用於內燃機。

經由使用本發明之含有耐磨耗劑的潤滑油組成物，例如，於內燃機構之汽油引擎油、柴油機油、燃氣機油、二次循環引擎油等中，前述雜環化合物，該雜環化合物與選自硼化合物、鉬化合物及矽化合物的化合物之反應生成物為顯示出優良的耐磨耗性、減低摩擦性、維持鹼價性。

又，前述雜環化合物及反應生成物可延長引擎油等潤滑油的換油期間，同時具有廢氣對於後處理裝置等之不良影響，以至於觸媒的惡化亦少之優點。

【實施方式】

以下，詳細說明本發明。

本發明之耐磨耗劑為由上述一般式 (I) 所示之雜環化合物，該雜環化合物與選自硼化合物、鋁化合物及矽化合物的化合物之反應生成物所成者。

於前述一般式 (I) 中，

(1) p 為 0 時

X^1 、 X^2 、及 X^3 各獨立表示 N 或 NH、O 或 S。

x 及 y 各獨立表示 0~2 的整數， v 為表示 0~5 的整數。

n 及 m 各獨立為 0 或 1， x 、 y 、 n 、 m 及 v 不會同時為 0。

R^1 及 R^2 各獨立表示鍵結於碳原子的氫原子或可具有至少 1 種選自胺基、醯胺基、醚基及羧基之取代基的烴殘基， R^1 及 R^2 不會同時為氫原子。

於前述一般式 (I) 中，

(2) p 為 1 時

X^1 、 X^2 、 X^3 及 X^4 各獨立表示 N 或 NH、O 或 S。

x 及 y 各獨立表示 0~2 的整數， u 及 r 各獨立表示 0~4 之整數， t 及 w 各獨立表示 0~3 的整數。 v 表示 0~3 的整數。

n 及 m 各獨立表示 0 或 1， k 表示 0~3 的整數， R^1 ~ R^4 各獨立表示鍵結於碳原子的氫原子或可具有至少 1 種

選自胺基、醯胺基、醚基及羧基之取代基的烴殘基， $R^1 \sim R^4$ 不會同時為氫原子。

Y^1 及 Y^2 各獨立表示氫原子、鹵素原子、或選自胺基、醯胺基、羥基、羰基、醛基、羧基、酯基及醚基中之官能基、或可具有至少 1 種選自同官能基中之官能基的全碳數為 1~150 之烴基。

$R^1 \sim R^4$ 較佳為氫原子或碳數 1~150 之烴基，具體而言為甲基、乙基、丙基、丁基、己基、辛基、2-乙基己基、癸基、十二烷基、十二碳烯基、十四碳烯、十四碳烯基、十六碳烯、十六碳烯基、十八烷基、十八碳烯基、油基、硬脂基、異硬脂基、二十二碳烯基、癸烯三聚物、聚丁烯基等之烴基，其可為直鏈狀或分支狀，且可為飽和或不飽和亦可。

更佳為辛基、2-乙基己基、癸基、十二烷基、十二碳烯基、十四碳烯、十四碳烯基、十六碳烯、十六碳烯基、十八烷基、十八碳烯基、油基、硬脂基、異硬脂基、二十二碳烯基、癸烯三聚物基等之碳數 8~30 之烴基。

一般式 (I) 所示之雜環化合物為例如令作為雜環基本骨架之吡啶、吡咯、嘧啶、吡唑、噻嗪、咪唑、吡嗪、三嗪、三唑、四唑、噁唑、噁二唑、噻唑、噻二唑、呋喃、二噁烷、吡喃、噻吩作為基本骨架之化合物及彼等之衍生物 (a)，與具有碳數 10~200 之烷基、烯基、環烷基之鹵素化合物、胺化合物、醇類、環氧化合物及具有羧基之化合物 (b) 以莫耳比 (a) : (b) 1 : 5~5 : 1，較佳

第 097126494 號

民國 103 年 1 月 13 日修正

為 1 : 2 ~ 2 : 1 之比例反應所得的反應生成物。

經由令莫耳比 (a) : (b) 為 1 : 5 以上及 5 : 1 以下，則可防止本發明之耐磨耗劑之有效成份量變少，而為了顯示耐磨耗性、減低摩擦性、維持鹼價性並無大量添加的必要性。

(a) 與 (b) 之反應為於室溫 ~ 200°C，較佳為 50 ~ 150°C 下進行。

反應可在無觸媒或者觸媒存在下進行亦可。

又，進行反應時亦可使用溶劑，例如，己烷、甲苯、二甲苯、四氫呋喃 (THF)、二甲基甲醯胺 (DMF) 等之有機溶劑。

於一般式 (I) 所示之雜環化合物中，雜環之基本骨架為 1 個環為氮及 / 或氧及 / 或硫數合計為 1 ~ 4 個之飽和或不飽和化合物。

此類環狀化合物可列舉吡啶、吡咯、嘧啶、吡唑、噻嗪、咪唑、吡嗪、三嗪、三唑、四唑、噁唑、噁二唑、噻唑、噻二唑、呋喃、二噁烷、吡喃、噻吩及其衍生物。

更佳可列舉吡啶、吡咯、嘧啶、吡唑、噻嗪、咪唑、吡嗪、三嗪、三唑、四唑、噁唑、噁二唑、呋喃、二噁烷、吡喃及其衍生物。

其可為前述單環之環狀化合物，例如吡啶、吡唑、苯并三唑、苯并咪唑、卟啉、喹啉、異喹啉、蔡啶、吡嗪、吡啶等之多環之環狀化合物性亦無妨。

又，於雜環化合物亦可加成烴基或胺、醯胺、醇、酮

、醛、羧酸、酯、醚、鹵素及含其之烴化合物作為官能基，亦可加成烴基或胺、醯胺、醇、酮、醛、羧酸、酯、醚及含其之烴化合物。

加成至雜環化合物的官能基例可列舉甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、胺、醯胺、醇、甲羧基、乙羧基、醛、羧酸、乙醯氧基、丙醯氧基、丁醯氧基、鹵素、乙氧基、丙氧基、乙胺、甲胺、二甲胺、二乙胺、聚伸乙基聚胺、二伸乙基三胺、三伸乙基四胺、四伸乙基五胺、胺乙基哌嗪等。

較佳可列舉甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、胺、醯胺、醇、甲羧基、乙羧基、醛、羧酸、乙醯氧基、丙醯氧基、丁醯氧基、乙氧基、丙氧基、乙胺、甲胺、二甲胺、二乙胺、聚伸乙基聚胺、二伸乙基三胺、三伸乙基四胺、四伸乙基五胺、胺乙基哌嗪等。

化合物 (b) 可列舉 2-癸基-1-溴基十四烷、2-丁基-1-溴基辛烷、2-戊基-1-溴基壬烷、2-己基-1-溴基癸烷、2-庚基-1-溴基十一烷、2-辛基-1-溴基十二烷、2-壬基-1-溴基十三烷、2,4-二辛基-1-溴基十四烷、溴基聚丁烷、溴基十二烷、溴基十二烷、溴基十四烷、溴基十六烷、溴基十八烷、溴基二十烷、溴基二十二烷、溴基二十四烷、溴基異硬脂基般之溴系化合物、2-癸基-1-氯基十四烷、2-丁基-1-氯基辛烷、2,4-二辛基-1-氯基十四烷氯基聚丁烷、氯基十二烷、氯基十四烷般之氯系化合物、2-癸基-1-碘基十四烷、2-丁基-1-碘基辛烷、2,4-二辛基-1-碘基十四

烷、碘基聚丁烯、碘基十二烷、碘基二十四烷般之碘系化合物、2-癸基-1,2-環氧十四烷、2-丁基-1,2-環氧辛烷、2,4-二辛基-1,2-環氧十四烷、聚丁烯環氧化物、1,2-環氧十二烷、1,2-環氧二十四烷般之環氧化合物、2-癸基-十四胺、2-丁基-辛胺、2,4-二辛基-1-十四胺、聚丁烯胺、十二烷胺、二十四烷胺般之胺化合物、2-癸基-十四烷醇、2-丁基-辛醇、2,4-二辛基-1-十四烷醇、聚丁烯醇、十二烷醇、二十四烷醇般之醇類、2-癸基-十四烷酸、2-丁基-辛酸、2,4-二辛基-1-十四烷酸、聚丁烯基羧酸、十二烷酸、二十四烷酸般之具有羧基的化合物等。

其可單獨使用，且亦可使用二種以上的混合物。

一般式 (I) 所示之雜環化合物中 p 為 0 時之環狀構造部分或 p 為 1 時之 2 個環狀構造部分為來自上述化合物 (a)。

Y^1 及 Y^2 中之至少一者為來自化合物 (b)。

本發明之耐磨耗劑之一般式 (I) 所示之雜環化合物與硼化合物的反應生成物，係對於如上述處理所得之雜環化合物，將硼化合物以莫耳比 1 : 0.01 ~ 10 之比例，較佳以 1 : 0.05 ~ 5 之比例反應所得者。

雜環化合物與硼化合物的反應為於 50 ~ 250°C，較佳為 100 ~ 200°C 下進行。

進行反應時之溶劑亦可使用例如，烴油、己烷、庚烷、辛烷、甲苯、二甲苯等之有機溶劑。

硼化合物可使用例如氧化硼、鹵化硼、硼酸、硼酸酐

、硼酸酯等。

又，本發明之耐磨耗劑之一般式 (I) 所示之雜環化合物與鉬化合物的反應生成物，係對於如上述處理所得之雜環化合物，將鉬化合物以莫耳比 1 : 0.01 ~ 10 之比例，較佳以 1 : 0.05 ~ 5 之比例反應所得者。

雜環化合物與鉬化合物的反應為於 50 ~ 250°C，較佳為 100 ~ 200°C 下進行。

進行反應時之溶劑亦可使用例如，烴油、己烷、庚烷、辛烷、甲苯、二甲苯等之有機溶劑。

鉬化合物可使用例如氧化鉬、鹵化鉬、鉬酸等。

更且，本發明之耐磨耗劑之一般式 (I) 所示之雜環化合物與矽化合物的反應生成物，係對於如上述處理所得之雜環化合物，將矽化合物以莫耳比 1 : 0.01 ~ 10 之比例，較佳以 1 : 0.05 ~ 5 之比例反應所得者。

雜環化合物與矽化合物的反應為於 50 ~ 250°C，較佳為 100 ~ 200°C 下進行。

進行反應時之溶劑亦可使用例如，烴油、己烷、庚烷、辛烷、甲苯、二甲苯等之有機溶劑。

矽化合物可使用例如氧化矽、鹵化矽、矽酸、矽酸酯等。

令如上述處理所得之本發明之耐磨耗劑之一般式 (I) 所示之雜環化合物、該雜環化合物與選自硼化物、鉬化合物及矽化合物的反應生成物，與潤滑油基油混合則可取得本發明之潤滑油組成物。

本發明之耐磨耗劑之配合量，以潤滑油組成物全量為基準，為 0.01~20 質量%，較佳以 0.05~15 質量%、更佳為 0.1~10 質量%。

經由令配合量為 0.01 質量%以上，則可發揮耐磨耗性能、減低摩擦性能及維持鹼價性能，經由為 20 質量%以下，則可迴避費用增加，且，可防止潤滑油基油本來具有的特性降低。

於本發明之潤滑油組成物中，在不損害本發明目的之範圍下，視需要可適當配合例如提高黏度指數劑、降低流動點劑、清淨分散劑、抗氧化劑、耐磨耗劑或極壓劑、減低摩擦劑、金屬惰化劑、防鏽劑、界面活性劑或抗乳化劑、消泡劑等。

提高黏度指數劑可列舉例如，聚甲基丙烯酸酯、分散型聚甲基丙烯酸酯、烯烴系共聚物(例如乙烯-丙烯共聚物等)、分散型烯烴系共聚物、苯乙烯系共聚物(例如，苯乙烯-二烯共聚物、苯乙烯-異戊二烯共聚物等)等。

提高黏度指數劑的配合量由配合效果之方面而言，以潤滑油組成物全量為基準，通常為 0.5~15 質量%左右，較佳為 1~10 質量%。

降低流動點劑可列舉例如，重量平均分子量為 5000~50,000 左右之聚甲基丙烯酸酯等。

降低流動點劑的配合量由配合效果之方面而言，以潤滑油組成物全量為基準，通常為 0.1~2 質量%左右，較佳為 0.1~1 質量%。

油的溶解性變差。

於一般式 (III) 中， s 較佳為 1~4，更佳為 2~3。

若為上述範圍內，則清淨性及對於基油的溶解性方面為佳。

烯基可列舉聚丁烯基、聚異丁烯基、乙烯-丙烯共聚物，烷基則為將彼等氫化者。

適當的烯基代表例可列舉聚丁烯基或聚異丁烯基。

聚丁烯基為將 1-丁烯與異丁烯之混合物或高純度之異丁烯聚合而得者。

又，適當的烷基代表例為將聚丁烯基或聚異丁烯基予以氫化者。

上述之烯基或烷基琥珀酸醯亞胺化合物通常令聚烯烴與順丁烯二酸酐反應所得之烯基琥珀酸酐、或將其氫化所得之烷基琥珀酸酐，與聚胺反應則可製造。

上述單體型之琥珀酸醯亞胺化合物及雙體型之琥珀酸醯亞胺化合物，可經由改變烯基琥珀酸酐或烷基琥珀酸酐與聚胺之反應比率而製造。

形成上述聚烯烴之烯烴單體可使用一種或混合二種以上之碳數 2~8 的 α -烯烴，且可適當使用異丁烯與丁烯-1 的混合物。

聚胺可列舉乙二胺、丙二胺、丁二胺、戊二胺等之單一的二胺、二伸乙基三胺、三伸乙基四胺、四伸乙基五胺、五伸乙基六胺、二(甲基伸乙基)三胺、二伸丁基三胺、三伸丁基四胺、五伸戊基六胺等之聚伸烷基聚胺、胺乙

基哌嗪等之哌嗪衍生物。

又，除了上述之烯基或烷基琥珀酸醯亞胺化合物以外，亦可使用其硼衍生物、及/或以有機酸將其改性者。

烯基或烷基琥珀酸醯亞胺化合物之硼衍生物可使用根據常法所製造者。

例如，令上述之聚烯烴與順丁烯二酸酐反應作成烯基琥珀酸酐後，再令上述之聚胺與氧化硼、鹵化硼、硼酸、硼酸酐、硼酸酯、硼酸之銨鹽等之硼化合物反應所得之中間體反應令其醯亞胺化則可取得。

此硼衍生物中之硼含有量並無特別限制，以硼計通常為 0.05~5 質量%，較佳為 0.1~3 質量%。

一般式 (II) 所示之單體型琥珀酸醯亞胺化合物、或一般式 (III) 所示之雙體型琥珀酸醯亞胺化合物的配合量，以潤滑油組成物全量為基準，為 0.5~15 質量%，較佳為 1~10 質量%。

配合量若未達 0.5 質量%，則難以發揮其效果，即使超過 15 質量%亦未察見配合此配合量的效果。

又，琥珀酸醯亞胺化合物只要含有上述之規定量，則可為單獨或組合使用二種以上。

金屬系清淨劑可使用潤滑油所用之任意的鹼土類金屬系清淨劑，可列舉例如，鹼土類金屬磺酸鹽、鹼土類金屬酚鹽、鹼土類金屬水楊酸鹽及其中選出二種以上的混合物等。

鹼土類金屬磺酸鹽可列舉將分子量 300~1,500，較佳

第 097126494 號

民國 103 年 1 月 13 日修正

為 400~700 之烷基芳香族化合物予以磺化所得之烷基芳香族磺酸的鹼土類金屬鹽，特別為鎂鹽及/或鈣鹽等，其中亦以鈣鹽為較佳使用。

鹼土類金屬酚鹽可列舉烷基酚鹽、烷基酚硫醚、烷基酚之曼尼希 (Mannich) 反應物的鹼土類金屬鹽，特別為鎂鹽及/或鈣鹽等，其中亦以鈣鹽為特佳使用。

鹼土類金屬水楊酸鹽可列舉烷基水楊酸之鹼土類金屬鹽，特別為鎂鹽及/或鈣鹽等，其中亦以鈣鹽為較佳使用。

構成前述鹼土類金屬系清淨劑之烷基以碳數 4~30 者為佳，更佳為 6~18 之直鏈或分支烷基，其可為直鏈或分支亦可。

此等亦可為一級烷基、二級烷基或三級烷基。

又，鹼土類金屬磺酸鹽、鹼土類金屬酚鹽及鹼土類金屬水楊酸鹽，不僅為前述之烷基芳香族磺酸、烷基酚、烷基酚硫醚、烷基酚之曼尼希反應物、烷基水楊酸等直接與鎂及/或鈣之鹼土類金屬的氧化物和氫氧化物等之鹼土類金屬鹼反應，或暫時作成鈉鹽和鉀鹽等之鹼金屬鹽後與鹼土類金屬鹽更換等所取得之中性鹼土類金屬磺酸鹽、中性鹼土類金屬酚鹽及中性鹼土類金屬水楊酸鹽，且亦包含中性鹼土類金屬磺酸鹽、中性鹼土類金屬酚鹽及中性鹼土類金屬水楊酸鹽與過剩之鹼土類金屬鹽和鹼土類金屬鹼於水存在下加熱所得的鹼性鹼土類金屬磺酸鹽、鹼性鹼土類金屬酚鹽及鹼性鹼土類金屬水楊酸鹽、和二氧化碳氣體存在

下令中性鹼土類金屬磺酸鹽、中性鹼土類金屬酚鹽及中性鹼土類金屬水楊酸鹽以鹼土類金屬之碳酸鹽或硼酸鹽反應所得之過鹼性鹼土類金屬磺酸鹽、過鹼性鹼土類金屬酚鹽及過鹼性鹼土類金屬水楊酸鹽。

於本發明中金屬系清淨劑可使用上述之中性鹽、鹼性鹽、過鹼性鹽及其混合物等，特別以過鹼性水楊酸鹽、過鹼性酚鹽、過鹼性磺酸鹽之一種以上和中性磺酸鹽之混合就清淨性、耐磨耗性為佳。

於本發明中，金屬系清淨劑之全鹼價通常為 10 ~ 500mgKOH/g，較佳為 15 ~ 450mgKOH/g，由其中選出一種或併用二種以上。

另外，此處所謂之全鹼價，係意指根據 JIS K 2501「石油製品及潤滑油-中和價試驗方法」之 7 所測定之以電位差滴定法（鹼價・過氯酸法）的全鹼價。

又，本發明之金屬系清淨劑其金屬比並無特別限制，可為一種或混合使用二種以上通常為 20 以下者，較佳為金屬比為 3 以下，更佳為 1.5 以下，特佳為 1.2 以下之金屬系清淨劑作為必須成份，因為氧化安定性和維持鹼價性及高溫清淨性等優點故為特佳。

另外，此處所謂之金屬比，係意指以金屬系清淨劑中之金屬元素的價數×金屬元素含有量（莫耳%）/鹼基含有量（莫耳%）所示，所謂金屬元素係意指鈣、鎂等，所謂鹼基係意指磺酸基、酚基及水楊酸基等。

金屬系清淨劑通常為以輕質潤滑油基油等所稀釋之狀

態下市售，取得，一般其金屬含有量為期望使用 1.0~20 質量%，較佳為 2.0~16 質量%者。

金屬系清淨劑之配合量為以潤滑油組成物全量為基準，為 0.01~20 質量%，較佳為 0.1~10 質量%。

配合量若未達 0.01 質量%，則難發揮其效果，即使超過 20 質量%亦無法取得配合其添加的效果。

又，金屬系清淨劑只要含有上述之規定量，則為單獨或組合使用二種以上亦可。

抗氧化劑可列舉酚系抗氧化劑、胺系抗氧化劑、鉬胺錯合物系抗氧化劑、硫系抗氧化劑等。

酚系抗氧化劑可列舉例如，4,4'-亞甲基雙(2,6-二-1-第三丁基苯酚)、4,4'-雙(2,6-二-第三丁基苯酚)、4,4'-雙(2-甲基-6-第三丁基苯酚)、2,2'-亞甲基雙(4-乙基-6-第三丁基苯酚)、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-第三丁基苯酚)、4,4'-亞丁基雙(3-甲基-6-第三丁基苯酚)、4,4'-異亞丙基雙(2,6-二-第三丁基苯酚)、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-壬基苯酚)、2,2'-異亞丁基雙(4,6-二甲基苯酚)、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-環己基苯酚)、2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚；2,6-二-第三丁基-4-乙基苯酚；2,4-二甲基-6-第三丁基苯酚；2,6-二-第三戊基-對-甲酚；2,6-二-第三丁基-4-(N,N'-二甲胺甲基苯酚)；4,4'-硫基雙(2-甲基-6-第三丁基苯酚)；4,4'-硫基雙(3-甲基-6-第三丁基苯酚)；2,2'-硫基雙(4-甲基-6-第三丁基苯酚)；雙(3-甲基-4-羥基-5-第三丁基)硫醚，雙(3,5-

二-第三丁基-4-羥苄基) 硫醚；正辛基-3-(4-羥基-3,5-二-第三丁基) 丙酸酯；正十八烷基-3-(4-羥基-3,5-二-第三丁基) 丙酸酯；2,2'-硫基[二乙基-雙-3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苄基) 丙酸酯]等。

其中，特別以雙酚系及含酯基酚系者為合適。

又，胺系抗氧化劑可列舉例如，單辛基二苯胺；單壬基二苯胺等之單烷基二苯胺系、4,4'-二丁基二苯胺；4,4'-二戊基二苯胺；4,4'-二己基二苯胺；4,4'-二庚基二苯胺；4,4'-二辛基二苯胺；4,4'-二壬基二苯胺等之二烷基二苯胺系、四丁基二苯胺；四己基二苯胺；四辛基二苯胺；四壬基二苯胺等之聚烷基二苯胺系、及萘胺系者，具體而言，為 α -萘胺；苄基- α -萘胺；更且為丁苄基- α -萘胺；戊苄基- α -萘胺；己苄基- α -萘胺；庚苄基- α -萘胺；辛苄基- α -萘胺；壬苄基- α -萘胺等之經烷基取代苄基- α -萘胺等。

其中，亦以二烷基二苯胺系及萘胺系者為適當。

鉬胺錯合物系抗氧化劑可使用六價之鉬化合物，具體而言為三氧化鉬及/或鉬酸與胺化合物反應而成者，例如，特開 2003-252887 號公報記載之製造方法所得之化合物。

與六價鉬化合物反應的胺化合物並無特別限制，具體而言可列舉單胺、二胺、聚胺及烷醇胺。

更具體而言，可例示甲胺、乙胺、二甲胺、二乙胺、甲基乙胺、甲基丙胺等之具有碳數 1~30 烷基（此些烷基

可為直鏈狀或分支狀亦可)之烷胺；乙烯胺、丙烯胺、丁烯胺、辛烯胺、及油胺等之具有碳數 2~30 烯基(此些烯基可為直鏈狀或分支狀亦可)之烯胺；甲醇胺、乙醇胺、甲醇乙醇胺、甲醇丙醇胺等之具有碳數 1~30 烷醇基(此些烷醇基可為直鏈狀或分支狀亦可)之烷醇胺；甲二胺、乙二胺、丙二胺、及丁二胺等之具有碳數 1~30 伸烷基之伸烷基二胺；二伸乙基三胺、三伸乙基四胺、四伸乙基五胺、五伸乙基六胺等之聚胺；十一烷基二乙胺、十一烷基二乙醇胺、十二烷基二丙醇胺、油基二乙醇胺、油基丙二胺、硬脂基四伸乙基五胺等之上述單胺、二胺、聚胺具有碳數 8~20 之烷基或烯基的化合物和吡啶等之雜環化合物；此等化合物烯化氧加成物；及其混合物等。

又，可例示特公平 3-22438 號公報及特開 2004-2866 號公報所記載之琥珀酸醯胺的含硫鉬錯合物等。

硫系抗氧化劑可列舉例如吩嗪、季戊四醇-四(3-月桂基硫代丙酸酯)、二(十二烷基)硫醚、二(十八烷基)硫醚、二(十二烷基)硫代二丙酸酯、二(十八烷基)硫代二丙酸酯、二肉豆蔻基硫代二丙酸酯、十二烷基十八烷基硫代二丙酸酯、2-氫硫基苯并咪唑等。

抗氧化劑之配合量為以潤滑油組成物全量為基準，為 0.1~5 質量%，較佳為 0.1~3 質量%。

如上述，若根據本發明，則即使未配合其他的耐磨耗劑，亦可取得耐磨耗性能、減低摩擦性能及維持鹼價性能為良好的潤滑油組成物，但在不損害本發明目的之範圍下

，亦可配合其他耐磨耗劑。

耐磨耗劑或極壓劑可列舉二硫代磷酸鋅、磷酸鋅、二硫代胺甲酸鋅、二硫代胺甲酸鋁、二硫代磷酸鋁、二硫醚類、硫化烯烴類、硫化油脂類、硫化酯類、硫代碳酸酯類、硫代胺甲酸酯類、聚硫醚類等之含硫化合物；亞磷酸酯類、磷酸酯類、磷酸酯類、及彼等之胺鹽或金屬鹽等之含磷化合物；硫代亞磷酸酯類、硫代磷酸酯類、硫代磷酸酯類、及彼等之胺鹽或金屬鹽等之含硫及磷之耐磨耗劑。

視需要配合其他耐磨耗劑或極壓劑時，其他耐磨耗劑的配合量為以潤滑油組成物全量為基準，以鋅元素換算為 600 質量 ppm 以下。

較佳為 0~500 質量 ppm，更佳為 0~400 質量 ppm。

又，其他耐磨耗劑或極壓劑的配合量為以潤滑油組成物全量為基準，以磷元素換算為 500 質量 ppm 以下。

較佳為 0~400 質量 ppm，更佳為 0~300 質量 ppm。

鋅之配合量若為 600 質量 ppm 以下，磷之配合量若為 500 質量 ppm 以下，則潤滑油組成物中，例如，引擎油中之鹼性化合物消耗且換油期間不會極端變短。

減低摩擦劑可使用潤滑油用之減低摩擦劑所通常使用的任意化合物，可列舉例如，分子中具有至少 1 個碳數 6~30 之烷基或烯基之脂肪酸酯、脂肪酸醯胺、脂肪酸、脂肪族醇、脂肪族胺、脂肪族醚等之無灰減低摩擦劑。

減低摩擦劑的配合量為以潤滑油組成物全量為基準，為 0.01~2 質量%，較佳為 0.01~1 質量%。

金屬惰化劑可列舉苯并三唑系、甲苯基三唑系、噻二唑系、及咪唑系化合物等。

金屬惰化劑的配合量為以潤滑油組成物全量為基準，為 0.01~3 質量%，較佳為 0.01~1 質量%。

防鏽劑可列舉石油磺酸酯、烷基苯磺酸酯、二壬基萘磺酸酯、烯基琥珀酸酯、多價醇酯等。

此等防鏽劑之配合量由配合效果之方面而言，以潤滑油組成物全量為基準，通常為 0.01~1 質量%左右，較佳為 0.05~0.5 質量%。

界面活性劑或抗乳化劑可列舉聚氧乙烯烷醚、聚氧乙烯烷基苯醚及聚氧乙烯烷基萘醚等之聚伸烷基二元醇系非離子性界面活性劑等。

界面活性劑或抗乳化劑的配合量為以潤滑油組成物全量為基準，為 0.01~3 質量%，較佳為 0.01~1 質量%。

消泡劑可列舉矽酮油、氟矽酮油及氟烷醚等，由消泡效果及經濟性的平衡等方面而言，以潤滑油組成物全量為基準，為 0.005~0.5 質量，較佳為 0.01~0.2 質量%。

關於本發明之潤滑油組成物中之潤滑油基油並無特別限制，可適當選擇使用先前被使用作為內燃機構用潤滑油之基油之礦物油和合成油中之任意物質。

礦物油可列舉例如，將原油常壓蒸餾所得之常壓殘油予以減壓蒸餾所得之潤滑油餾分，進行脫落劑、溶劑萃取、氫化分解、脫濾溶劑、脫濾接觸、氫化精製等一種以上之處理所精製的礦物油、或蠟、GTL WAX 予以異性化所

製造的礦物油等。

另一方面，合成油可列舉例如，聚丁烯、聚烯烴 [α -烯烴單聚物和共聚物（例如乙烯- α -烯烴共聚物）等]、各種酯（例如，聚醇酯、二元酸酯、磷酸酯等）、各種醚（例如，聚苯醚等）、聚乙二醇、烷基苯、烷基萘等。此些合成油中，特別以聚烯烴、聚醇酯為佳。

於本發明中，基油可單獨使用一種上述之礦油，且亦可組合使用二種以上。

又，上述合成油可使用一種，且亦可組合使用二種以上。

更且，亦可組合使用一種以上礦油和一種以上合成油。

關於基油的黏度並無特別限制，可根據潤滑油組成物之用途而異，通常於 100°C 中之動黏度通常為 $2\sim 30\text{mm}^2/\text{s}$ 、較佳為 $3\sim 15\text{mm}^2/\text{s}$ 、特佳為 $4\sim 10\text{mm}^2/\text{s}$ 。

於 100°C 中之動黏度若為 $2\text{mm}^2/\text{s}$ 以上則蒸發損失少，若為 $30\text{mm}^2/\text{s}$ 以下，則可抑制黏性阻力所造成的動力損失，取得改善燃料費用之效果。

又，基油可較佳使用環分析之 $\%C_A$ 為 3.0 以下且硫分含有量為 50 質量 ppm 以下者。

此處，所謂環分析之 $\%C_A$ ，係表示以環分析 n-d-M 法所算出之芳香族成份的比率（百分率）。

又，硫分為根據 JIS K 2541 測定之值。

$\%C_A$ 為 3.0 以下且硫分為 50 質量 ppm 以下的基油，

可提供具有良好的氧化安定性，且抑制酸價上升和淤漿生成的潤滑油組成物。

更佳之 $\%C_A$ 為 1.0 以下，更且為 0.5 以下，且更佳之硫分為 30 質量 ppm 以下。

更且，基油的黏度指數以 70 以上為佳，且更佳為 100 以上，再佳為 120 以上。

此黏度指數為 70 以上之基油，經由溫度變化所造成的黏度變化小。

將本發明之耐磨耗劑配合於烴油和合成油之潤滑油餾分或其混合物者，可使用作為內燃機構用潤滑油組成物（例如，汽油引擎用潤滑油、柴油機用潤滑油組成物、燃氣機用潤滑油組成物）、齒輪油、軸承油、變速機油、減震器油、潤滑脂、濕式制動器油、油壓運作油、潤滑油、壓縮機油、冷凍機油等。

實施例

以下，列舉本發明之實施例及比較例進一步詳細說明，但本發明不被限定於此些實施例。

合成例 1

於 500 毫升之燒瓶中，放入 NaH 1.3 克（0.055 莫耳）、二甲基甲醯胺（DMF）100 毫升。

其次，滴下溶解於 DMF 100 毫升的 3,5-二胺基-1,2,4-三唑 5.0 克（0.05 莫耳），並於 100°C 反應 2 小時

其次，於反應混合物中滴下油基溴 16.6 克（0.05 莫耳），並於 100°C 反應 4 小時。

蒸除 DMF 後，溶解於甲苯 200 毫升並水洗。

以硫酸鎂乾燥後，蒸除甲苯，取得 1-油基-3,5-二胺基-1,2,4-三唑與 4-油基-3,5-二胺基-1,2,4-三唑（稱為耐磨耗劑 A）的混合物 15 克。

所得雜環化合物之主成份的構造式為一般式（I）中 p 為 0， m 及 n 均為 1， X^1 、 X^2 及 X^3 均為 N， x 、 y 及 v 之任一者為 0，其他二者為 1， R^1 及 R^2 之一者為油基，另一者為氫， Y^1 及 Y^2 均為胺基。

合成例 2

於 500 毫升之燒瓶中，放入 3,5-二胺基-1,2,4-三唑 5.0 克（0.05 莫耳）、三乙胺 5.3 克（0.053 莫耳）、THF 200 毫升，並迴流攪拌。

於其中滴下溶解於 THF 50 毫升的油醯氯 15.0 克（0.05 莫耳），並反應 4 小時。

將反應混合物過濾，蒸除 THF 後，溶解於甲苯 200 毫升並水洗。

以硫酸鎂乾燥後，蒸除甲苯取得雜環化合物。所得雜環化合物之產量為 16 克（稱為耐磨耗劑 B）。

所得雜環化合物之主成份的構造式為一般式（I）中 p 為 0， m 及 n 均為 1， X^1 、 X^2 及 X^3 均為 N， x 、 y 及 v 之

任一者為 0，其他二者為 1， R^1 及 R^2 之一者為油酸醯胺基，另一者為氫， Y^1 為胺基， Y^2 為氫。

合成例 3

除了使用 3-胺基-1,2,4-三唑 4.2 克 (0.05 莫耳) 代替 3,5-二胺基-1,2,4-三唑以外，同合成例 2 進行反應。

所得雜環化合物之產量為 16 克 (稱為耐磨耗劑 C)

所得雜環化合物之主成份的構造為一般式 (I) 中 p 為 0， m 及 n 均為 1， X^1 、 X^2 及 X^3 均為 N， x 、 y 及 v 之任一者為 0，其他二者為 1， R^1 及 R^2 之一者為油酸醯胺基，另一者為氫， Y^1 及 Y^2 為氫。

合成例 4

除了使用 6-胺基吡啶 6.7 克 (0.05 莫耳) 代替 3,5-二胺基-1,2,4-三唑以外，同合成例 2 進行反應。所得雜環化合物之產量為 17 克 (稱為耐磨耗劑 D)。

所得雜環化合物之主成份構造為一般式 (I) 中 p 為 1， m 為 1， n 為 0， k 為 0， X^1 、 X^3 為 N， x 為 0， v 為 1， w 為 0， u 為 4， R^1 及 R^2 為氫， R^3 及 R^4 之一者為油酸醯胺基，另一者為氫， Y^1 、 Y^2 及 Y^3 為氫。

合成例 5

除了使用庚基十一烷醯氫 15.1 克 (0.05 莫耳) 代替

油醯氨以外，同合成例 2 進行反應。

所得雜環化合物之產量為 17 克（稱為耐磨耗劑 E）

所得雜環化合物之主成份的構造為一般式 (I) 中 p 為 0， m 及 n 均為 1， X^1 、 X^2 及 X^3 均為 N， x 、 y 及 v 之任一者為 0，其他二者為 1， R^1 及 R^2 之一者為庚基十一烷酸醯胺基，另一者為氫， Y^1 及 Y^2 為氫。

合成例 6

除了使用 2-胺基尿嘧啶 6.4 克（0.05 莫耳）代替 3,5-二胺基-1,2,4-三唑以外，同合成例 2 進行反應。

所得雜環化合物之產量為 17 克（稱為耐磨耗劑 F）

所得雜環化合物之構造式為一般式 (I) 中 p 為 0， m 為 1， n 為 0， v 為 3， X^1 及 X^3 各為 N， x 為 1， R^1 及 R^2 之一者為油酸醯胺基，另一者為氫， Y^1 及 Y^2 為羥基之化合物與 R^1 及 R^2 之一者為油醚基，另一者為氫， Y^1 為羥基， Y^2 為胺基之化合物的混合物。

合成例 7

除了使用 5,5-二甲基己內醯脲 6.4 克（0.05 莫耳）代替 3,5-二胺基-1,2,4-三唑以外，同合成例 2 進行反應。

所得雜環化合物之產量為 16 克（稱為耐磨耗劑 G）

所得雜環化合物之主成份的構造式爲一般式 (I) 中 p 爲 0, m 爲 1, n 爲 0, X^1 及 X^3 各爲 N, x 爲 1, v 爲 2, R^1 及 R^2 之一者爲油酸醯胺基, 另一者爲氫, Y^1 爲二個羰基, Y^2 爲二個甲基。

合成例 8

除了使用甘油甲縮醛 5.2 克 (0.05 莫耳) 代替 3,5-二胺基-1,2,4-三唑以外, 同合成例 2 進行反應。

所得雜環化合物之產量爲 15 克 (稱爲耐磨耗劑 H)

所得雜環化合物之主成份的構造爲一般式 (I) 中 p 爲 0, m 爲 1, n 爲 0, X^1 、 X^3 爲 O, x 爲 3, v 爲 1, R^1 及 R^3 之一者爲油醚基, 另一者爲氫, Y^1 及 Y^2 爲氫。

合成例 9

除了使用硬脂酸 7.1 克 (0.05 莫耳) 代替 3,5-二胺基-1,2,4-三唑以外, 同合成例 2 進行反應。

所得雜環化合物之產量爲 16 克 (稱爲耐磨耗劑 I)

所得雜環化合物之主成份的構造爲一般式 (I) 中 p 爲 0, m 及 n 爲 0, X^3 爲 O, v 爲 5, R^1 及 R^2 之一者爲油基甲醚基, 另一者爲氫, Y^1 爲羥基, Y^2 爲羰基之化合物與 R^1 及 R^2 之一者爲油醚基, 另一者爲氫, Y^1 爲羥甲基, Y^2 爲羰基之化合物的混合物。

合成例 10

除了使用十二烷醯氯 24.3 克 (0.05 莫耳) 代替油醯氯以外，同合成例 2 進行反應。

所得雜環化合物之產量為 26 克 (稱為耐磨耗劑 J)

所得雜環化合物之主成份的構造式為一般式 (I) 中 p 為 0， m 及 n 均為 1， X^1 、 X^2 及 X^3 均為 N， x 、 y 及 v 之任一者為 0，其他二者為 1， R^1 及 R^2 之一者為十二烷酸醯胺基，另一者為氫， Y^1 為胺基， Y^2 為氫。

合成例 11

除了使用聚異丁烷 (重量平均分子量 $M_w=350$) 醯基氯 20.7 克 (0.05 莫耳) 代替油醯氯以外，同合成例 2 進行反應。

所得雜環化合物之產量為 23 克 (稱為耐磨耗劑 K)

所得雜環化合物之主成份的構造式為於一般式 (I) 中 p 為 0， m 及 n 均為 1， X^1 、 X^2 及 X^3 均為 N， x 、 y 及 v 之任一者為 0，其他二者為 1， R^1 及 R^2 之一者為聚異丁酸醯胺基，另一者為氫， Y^1 為胺基， Y^2 為氫。

合成例 12

除了使用 3-胺基-1,2,4-三唑 4.2 克 (0.05 莫耳) 代替

3,5-二胺基-1,2,4-三唑以外，同合成例 1 進行反應。

所得雜環化合物之產量為 14 克（稱為耐磨耗劑 L）

所得雜環化合物之主成份的構造式為一般式 (I) 中 p 為 0， m 及 n 均為 1， X^1 、 X^2 及 X^3 均為 N， x 、 y 及 v 之任一者為 0，其他二者為 1， R^1 及 R^2 之一者為油基，另一者為氫， Y^1 為胺基， Y^2 為氫。

合成例 13

除了使用 6-胺基吡啶 6.7 克（0.05 莫耳）代替 3,5-二胺基-1,2,4-三唑以外，同合成例 1 進行反應。

所得雜環化合物之產量為 16 克（稱為耐磨耗劑 M）

所得雜環化合物之主成份的構造為一般式 (I) 中 p 為 1， m 為 1， n 為 0， k 為 0， X^1 及 X^3 為 N， x 為 0， v 為 1， w 為 0， u 為 4， R^1 及 R^2 之一者為油基，另一者為氫， R^3 及 R^4 為氫， Y^1 為氫， Y^2 及 Y^3 之一者為胺基，另一者為氫。

合成例 14

於 500 毫升之燒瓶中放入 NaH 1.3 克（0.055 莫耳）及二甲苯 100 毫升。

其次，於其中滴下溶解於二甲苯 100 毫升之合成例 1 所得的化合物 17.5 克（0.05 莫耳），並於 100°C 反應 2

小時。

其次，於其中滴下 2-溴基乙醇 6.9 克（0.055 莫耳），並於 100°C 反應 4 小時。

將反應物水洗，乾燥後，蒸除二甲苯，取得雜環化合物。

所得雜環化合物之產量為 22 克（稱為耐磨耗劑 N）。

所得雜環化合物之主成份的構造為一般式 (I) 中 p 為 0， m 及 n 均為 1， X^1 、 X^2 及 X^3 均為 N， x 、 y 及 v 之任一者為 0，其他二者為 1， R^1 及 R^2 之一者為油基，另一者為氫， Y^1 為 2-羥乙胺基， Y^2 為氫。

合成例 15

除了使用 2-溴基乙胺 6.8 克（0.055 莫耳）代替 2-溴基乙醇以外，同合成例 14 進行反應。

所得雜環化合物之產量為 17 克（稱為耐磨耗劑 O）。

所得雜環化合物之主成份的構造為一般式 (I) 中 p 為 0， m 及 n 均為 1， X^1 、 X^2 及 X^3 均為 N， x 、 y 及 v 之任一者為 0，其他二者為 1， R^1 及 R^2 之一者為油基，另一者為氫， Y^1 為 2-胺乙胺基， Y^2 為氫。

合成例 16

於 200 毫升之燒瓶中，加入合成例 1 之方法所得之

1-油基-3,5-二胺基-1,2,4-三唑 69.9 克 (0.2 莫耳)、硼酸 6.2 克 (0.1 莫耳)，並於氮氣流下，以 80°C 反應 1 小時。

其次，升溫至 150°C 反應 3 小時。

將水減壓蒸除，所得雜環化合物之產量為 72 克 (稱為耐磨耗劑 P)。

生成物之硼含有量為 1.5 重量%。

合成例 17

於 200 毫升之燒瓶中，加入合成例 1 之方法所得之 1-油基-3,5-二胺基-1,2,4-三唑 69.9 克 (0.2 莫耳)、三氧化鉬 7.2 克 (0.05 莫耳)、水 3.6 克 (0.2 莫耳)，並於氮氣流下，以 80°C 反應 1 小時。

其次，升溫至 100°C 反應 3 小時。

將水減壓蒸除，所得雜環化合物之產量為 74 克 (稱為耐磨耗劑 Q)。

生成物之鉬含有量為 6.3 重量%。

合成例 18

除了使用甘油碳酸酯 5.9 克 (0.05 莫耳) 代替 3,5-二胺基-1,2,4-三唑以外，同合成例 2 進行反應。

所得雜環化合物之產量為 15 克 (稱為耐磨耗劑 R)。

所得雜環化合物之主成份的構造為一般式 (I) 中 p

爲 0， m 爲 1， n 爲 0， X^1 及 X^3 爲 O， x 爲 2， v 爲 1， R^1 及 R^2 之一者爲 9-十八碳烯基羧甲基，另一者爲氫， Y^1 爲氧基。

合成例 19

除了使用庚基十一烷醯氨 15.1 克 (0.05 莫耳) 代替油醯氨以外，同合成例 3 進行反應。所得雜環化合物之產量爲 17 克 (稱爲耐磨耗劑 S)。

所得雜環化合物之主成份的構造爲一般式 (I) 中 p 爲 0， m 及 n 均爲 1， X^1 、 X^2 及 X^3 均爲 N， x 、 y 及 v 之任一者爲 0，其他二者爲 1， R^1 及 R^2 之一者爲庚基十一烷酸醯胺基，另一者爲氫， Y^1 爲氫。

合成例 20

於 500 毫升燒瓶中加入氰尿醯氨 (2,4,6-三氮-1,3,5-三嗪) 18.4 克 (0.1 莫耳)、丙酮 180 毫升、水 20 毫升、碳酸氫鈉 27.7 克 (0.33 莫耳)，一邊攪拌一邊進行氮更換，維持於 0°C。

滴下油胺 26.7 克 (0.1 莫耳)，並反應 1 小時。

其次，添加氨水 (NH_3 ; 25 質量%) 7.5 克 (0.11 莫耳)，並於 50°C 反應 2 小時。

更且，將反應混合物移至壓熱鍋中，添加氨水 (NH_3 ; 25 質量%) 7.5 克 (0.11 莫耳)，並於 100°C 反應 2 小時。

將反應混合物過濾後，蒸除丙酮/水。

所得雜環化合物之產量為 32 克（稱為耐磨耗劑 T）

所得雜環化合物之主成份的構造為一般式 (I) 中 p 為 0， m 及 n 均為 1， X^1 、 X^2 及 X^3 均為 N， x 、 y 及 v 均為 1， R^1 及 R^2 之一者為油胺基，另一者為氫， Y^1 及 Y^2 均為胺基。

合成例 21

於 500 毫升燒瓶中，加入油酸 28.2 克（0.1 莫耳）、乙二胺 7.2 克（0.12 莫耳），甲苯 100 毫升，並於氮氣流下，以 110°C 反應，並脫水。

其次，一邊蒸除甲苯，一邊升溫至 230°C，反應 2 小時。所得雜環化合物之產量為 31 克（稱為耐磨耗劑 U）

所得雜環化合物之主成份的構造為一般式 (I) 中 p 為 0， m 為 1， n 為 0， X^1 及 X^3 均為 N， x 為 1， v 為 1， R^1 及 R^2 之一者為 8-十六碳烯基，另一者為氫， Y^1 為氫。

合成例 22

除了使用 1,2,4-三唑 3.5 克（0.05 莫耳）代替 3,5-二胺基-1,2,4-三唑以外，同合成例 1 進行反應。

所得雜環化合物之產量為 13 克（稱為耐磨耗劑 V）

所得雜環化合物之主成份的構造式爲一般式 (I) 中 p 爲 0, m 及 n 均爲 1, X^1 、 X^2 及 X^3 均爲 N, x 、 y 及 v 之任一者爲 0, 其他二者爲 1, R^1 及 R^2 之一者爲油基, 另一者爲氫, Y^1 爲氫。

合成例 23

於 500 毫升之燒瓶中, 加入二異丙胺 7.4 克 (0.073 莫耳)、THF 100 毫升。

於其中, -30°C 下滴下丁基鋰 44 毫升 (1.67M 己烷溶液; 0.073 莫耳), 並於同溫攪拌 30 分鐘。

其次, 加入 γ -甲基吡啶 5.1 克 (0.055 莫耳) 之 THF 溶液 (80 毫升), 並於 -10°C 下攪拌 1 小時 30 分鐘。

其次, 滴下 2-癸基-1-溴基十四烷 15.0 克 (0.036 莫耳) 之 THF 溶液 (80 毫升), 並於室溫反應 1 小時, 於 40°C 反應 4 小時。

於反應混合物中加入飽和氯化銨水溶液後, 以己烷萃取, 並以硫酸鎂乾燥有機層。

蒸除溶劑後, 以矽膠柱層析精製。

所得雜環化合物之產量爲 8 克 (稱爲耐磨耗劑 W)。

所得雜環化合物之主成份的構造式爲一般式 (I) 中 p 爲 0, m 及 n 均爲 0, X^3 均爲 N, v 爲 5, R^1 及 R^2 之一者爲 2-癸基十四烷基, 另一者爲氫, Y^1 爲氫。

合成例 24

於 500 毫升之燒瓶中，加入 NaH 1.4 克（0.037 莫耳），DMF 20 毫升。

於其中滴下溶解於 DMF 30 毫升之苯并咪唑 4.2 克（0.036 莫耳），並於室溫反應 30 分鐘。

其次，於反應混合物中滴下溶解於甲苯 15 毫升之 2-癸基-1-溴基十四烷 12.6 克（0.03 莫耳），並於 100°C 反應 7 小時。

蒸除溶劑後，溶解於己烷 300 毫升並水洗。

以硫酸鎂乾燥後，蒸除溶劑，並以矽膠柱層析精製。所得雜環化合物之產量為 8 克（稱為耐磨耗劑 X）。

所得雜環化合物之主成份的構造為一般式 (I) 中 p 為 1， m 為 1， n 為 0， k 為 0， X^1 及 X^3 為 N， x 為 1， v 為 1， w 為 1， u 與 r 之和為 4， R^1 及 R^2 之一者為 2-癸基十四烷基，另一者為氫， R^3 及 R^4 為氫， Y^1 為胺基， Y^2 及 Y^3 均為氫。

合成例 25

於 200 毫升之燒瓶中，加入合成例 24 之方法所得之 1-(2-癸基十四烷基) 苯并咪唑 23.5 克（0.05 莫耳）、硼酸 1.6 克（0.025 莫耳），並於氮氣流下，以 80°C 反應 1 小時。

其次，升溫至 150°C 並反應 3 小時。

減壓蒸除水，所得雜環化合物之產量為 23 克（稱為耐磨耗劑 Y）。

生成物之硼含有量為 1.0 重量%。

合成例 26

於 500 毫升之燒瓶中，加入油酸 56.5 克（0.2 莫耳），胺基胍重碳酸鹽 28.4 克（0.21 莫耳）、水 20 毫升、二甲苯 100 毫升，並於氮氣流下，以 100°C 反應 1 小時。

其次，一邊除去水及二甲苯一邊升溫至 180°C 並反應 5 小時。

所得雜環化合物之產量為 76 克（稱為耐摩耗劑 Z）。

所得雜環化合物之主成份的構造式為一般式 (I) 中 p 為 0， m 及 n 均為 1， X^1 、 X^2 及 X^3 均為 N， x 、 y 及 v 之任一者為 0，其他二者為 1， R^1 及 R^2 之一者為油基，另一者為氫， Y^1 為胺基。

合成例 27

於 200 毫升之燒瓶中，加入合成例 26 之方法所得之 1-(8-十七碳烯基)-3-胺基-1,2,4-三唑 32.0 克（0.1 莫耳）、硼酸 1.6 克（0.025 莫耳），並於氮氣流下，以 80°C 反應 1 小時。

其次，升溫至 150°C 並反應 3 小時。

減壓蒸除水，所得雜環化合物之產量為 31 克（稱為耐摩耗劑 AA）。

生成物之硼含有量為 0.8 重量%。

合成例 28

除了使用 2-乙基己基溴 9.7 克 (0.05 莫耳) 代替油基溴以外，同合成例 1 進行反應。

所得雜環化合物之產量為 12 克 (稱為耐磨耗劑 AB)

所得雜環化合物之主成份的構造式為一般式 (I) 中 p 為 0， m 及 n 均為 1， X^1 、 X^2 及 X^3 為 N， x 、 y 及 v 之任一者為 0，其他二者為 1， R^1 及 R^2 之一者為 2-乙基己基，另一者為氫， Y^1 及 Y^2 為胺基。

合成例 29

於 200 毫升之燒瓶中，加入合成例 28 所得之 1-(2-乙基己基)-3-胺基-1,2,4-三唑 21.1 克 (0.1 莫耳)、硼酸 1.6 克 (0.025 莫耳)，並於氮氣流下，以 80°C 反應 1 小時。

其次，升溫至 150°C 並反應 3 小時。

減壓蒸除水，所得雜環化合物之產量為 21 克 (稱為耐磨耗劑 AC)。

生成物之硼含有量為 1.1 重量%。

實施例 1~31 及比較例 1~3

將表 1 記載之各成份 (耐磨耗劑 A~AC) 及 2-(胺甲基)吡啶以表 1 記載之比例配合，調製潤滑油組成物。

此些潤滑油組成物之性能根據下述所示之殼體四球磨耗試驗及往返動摩擦磨耗試驗予以評價。

所得之結果示於表 1。

實施例 32 及比較例 4~5

將表 2 記載之各成份以表 2 記載之比例配合，調製潤滑油組成物。

此些潤滑油組成物之性能根據下述所示之殼體四球磨耗試驗，往返動摩擦磨耗試驗及氧化安定度試驗予以評價。

所得之結果示於表 2。

[殼體四球磨耗試驗]

根據 ASTM D2783，使用 1/2 吋之 SUJ-2 製球作為試驗球，並以迴轉數 1200rpm、荷重 294N、溫度 80℃，時間 30 分鐘之條件進行磨耗試驗，測定磨耗試驗後之試驗球的磨耗痕跡。

磨耗試驗後之試驗球的磨耗痕跡愈小，則顯示耐磨耗性愈優良。

[往返動摩擦磨耗試驗]

使用硬度 (HRC) 61、表面粗度 (Rz) 0.042 μ m 且 3.9t \times 38 \times 58mm 之 SUJ-2 製板作為試驗板，且使用 10mm 之 SUJ-2 製球作為試驗球，並以荷重 50N、振幅 15mm、

振動數 5Hz、溫度 100℃、時間 30 分鐘之條件進行磨耗試驗，測定磨耗試驗後之磨耗痕寬。

磨耗試驗後之試驗球的磨耗痕寬愈小，則顯示耐磨耗性愈優良。

又，同時亦測定摩擦係數。

摩擦係數愈小則顯示減低摩擦性愈優良。

[氧化安定度試驗]

根據 JIS K2514-1996，以下述條件進行內燃機用潤滑油氧化安定度試驗 (Indiana Stirring Oxidation Test)，測定試驗前後之潤滑油組成物的鹼價，求出鹼價殘存率。

試驗溫度：165.5℃，迴轉數：1300rpm，試驗時間：48 小時，觸媒：銅板、鐵板

鹼價殘存率為根據下式算出。

鹼價殘存率 (%) = (試驗後之潤滑油組成物之鹼價 / 試驗前之潤滑油組成物之鹼價) × 100

鹼價殘存率愈大，則長排性優良，顯示更油交換期間愈長。

關於各潤滑油組成物的性狀測定為如下進行。

(鈣含有量)

根據 JIS-5S-38-92 測定。

(磷含有量)

根據 JPI-5S-38-92 測定。

(硫含有量)

根據 JIS K2541 測定。

(硫酸灰分)

根據 JIS K2272 測定。

於表 1~2 中，所用之各成份為如下。

1. 合成 1~29 所得之耐磨耗劑 A~AC、2-(胺甲基) 吡啶：
Aldrich 公司製 (對應於引用文獻 11 之實施例)
2. 基油：氫化精製基油，於 40℃ 之動黏度； $21\text{mm}^2/\text{s}$ 、於 100℃ 之動黏度； $4.5\text{mm}^2/\text{s}$ 、黏度指數；127、%CA (%CA；根據 n-d-M 環分析法)；0.0、硫含有量；未達 20 質量 ppm、NOACK 蒸發量 (石油學會規則 PI-5S-41-93)；13.3 質量 %
3. 金屬系清淨劑：過鹼性鈣水楊酸鹽、鹼價 (過氯酸法)； 225mgKOH/g 、鈣含有量；7.8 質量 %、硫含有量；0.3 質量 %
4. 無灰分散劑：聚丁烯基琥珀酸鹽亞胺：聚丁烯基之數平均分子量；1000，氮含有量；2.0 質量 %
5. 耐磨耗劑：二烷基二硫基磷酸鋅：烷基；二級丁基與二級己基之混合物、Zn 含有量；9.0 質量 %，磷含有量；8.2 質量 %、硫含有量；17.1 質量 %，烷基；二級丁基與二級己基之混合物

[表 1]

表 1-1

		實 施 例																
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
潤滑油組成物	基油	99.00	97.00	95.00	99.00	99.00	99.00	99.00	99.00	99.00	99.00	99.00	99.00	99.00	99.00	99.00	99.00	99.00
	二烷基二硫	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	基磷酸鋅	1.00	3.00	5.00	1.00													
	耐磨耗劑A																	
	耐磨耗劑B				1.00													
	耐磨耗劑C					1.00												
	耐磨耗劑D						1.00											
	耐磨耗劑E							1.00										
	耐磨耗劑F								1.00									
	耐磨耗劑G									1.00								
	耐磨耗劑H										1.00							
	耐磨耗劑I											1.00						
	耐磨耗劑J												1.00					
	耐磨耗劑K													1.00				
	耐磨耗劑L														1.00			
	耐磨耗劑M															1.00		
	耐磨耗劑N																1.00	
耐磨耗劑O																	1.00	
合計		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
試驗結果	組成物之性狀等 (質量%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	硫含有量	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	硫酸灰分	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	固定球之磨 耗痕跡(mm)	0.39	0.36	0.36	0.38	0.40	0.45	0.45	0.41	0.46	0.48	0.42	0.44	0.42	0.40	0.38	0.48	0.36
往返助磨擦磨耗試驗	試驗板之磨 耗痕跡(mm)	0.32	0.22	0.16	0.34	0.35	0.41	0.48	0.38	0.42	0.27	0.26	0.38	0.35	0.33	0.46	0.28	0.3
	耗其寬(mm)	0.129	0.112	0.109	0.133	0.131	0.143	0.141	0.147	0.143	0.12	0.09	0.145	0.140	0.128	0.148	0.125	0.126
	摩擦係數																	

[表2]

表 1-2

	實施例													比較例			
	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	1	2	3
潤滑油組成物	基油	99.00	99.00	99.00	99.00	99.00	99.00	99.00	99.00	99.00	99.00	99.00	99.00	99.00	100.00	98.78	99.00
	二烷基二硫	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.22
	基磷酸鋅	1.00															
	耐磨耗劑P																
	耐磨耗劑Q		1.00														
	耐磨耗劑R			1.00													
	耐磨耗劑S				1.00												
	耐磨耗劑T					1.00											
	耐磨耗劑U						1.00										
	耐磨耗劑V							1.00									
	耐磨耗劑W								1.00								
	耐磨耗劑X									1.00							
	耐磨耗劑Y										1.00						
	耐磨耗劑Z											1.00					
	耐磨耗劑AA												1.00				
耐磨耗劑AB													1.00				
耐磨耗劑AC														1.00			
2-(胺 甲 基) 吡 啶																	1.00
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
試驗結果	組成物之性状等 (質量%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	硫含有量	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	硫酸灰分	0.01	0.03	0	0	0	0	0	0	0	0.01	0	0	0	0	0	0
	固定球之磨耗 痕跡 (mm)	0.35	0.35	0.39	0.43	0.42	0.37	0.39	0.48	0.47	0.43	0.35	0.37	0.36	0.38	0.58	0.45
	試驗板之磨耗 痕寬 (mm)	0.14	0.3	0.22	0.45	0.42	0.31	0.29	0.4	0.42	0.33	0.32	0.23	0.27	0.25	0.54	0.44
往返助磨擦磨耗試驗 摩擦係數	0.107	0.118	0.126	0.146	0.145	0.134	0.138	0.162	0.148	0.148	0.127	0.117	0.138	0.135	0.171	0.166	0.165

[表3]

表2

潤滑油組成物	配合量(質量%)	實施例	比較例	
			4	5
	基油	32		
	金屬系清淨劑	95.44	96.44	95.22
	聚丁烯基琥珀酸醯亞胺	2.56	2.56	2.56
	二烷基二硫基磷酸鋅	1.00	1.00	1.00
	耐磨耗劑A	0.00	0.00	1.22
	合計	1.00	0.00	0.00
		100.00	100.00	100.00
潤滑油組成物	磷含有量	0	0	0.10
	硫含有量	0	0	0.22
	鈣含有量	0.20	0.20	0.20
	硫酸灰分	0.65	0.65	0.89
	固定球之磨耗痕跡(mm)	0.34	0.44	0.34
	試驗板之磨耗痕寬(mm)	0.30	0.35	0.32
試驗結果	殼體四球磨耗試驗	0.103	0.113	0.113
	往返動摩擦磨耗試驗	6.53	5.91	6.08
	氧化安定度試驗	1.69	3.50	0.38
	驗價殘存率(%)	25.9	59.2	6.3

產業上之可利用性

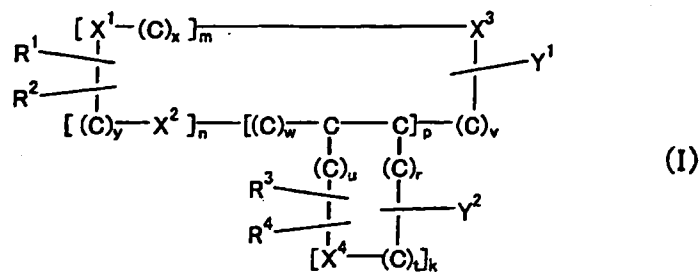
將本發明之耐磨耗劑配合至礦物油系之烴油和合成系之潤滑油基油或其混合物者，在內燃機和驅動系傳遞機構中提高耐磨耗性，且發揮優良的減低摩擦性能及維持鹼價性能。

十、申請專利範圍

103年1月13日修正
劃線頁(本)

1. 一種耐磨耗劑，其特徵為係由於下述一般式 (I) 所示環狀部分可具有雙鍵的雜環化合物與硼化合物或鋁化合物之反應生成物所成者；

[化1]



[一般式 (I) 中， X^1 、 X^2 、 X^3 及 X^4 各獨立表示 N 或 NH， p 表示 0 或 1； x 及 y 各獨立表示 0~2 的整數， u 及 r 各獨立表示 0~3 的整數， t 及 w 各獨立表示 0~3 的整數； p 為 0 時， v 表示 0~5 的整數， p 為 1 時， v 表示 0~3 的整數； n 及 m 各獨立表示 0 或 1， k 表示 0~3 的整數， p 為 0 時， x 、 y 、 n 、 m 及 v 不會同時為 0； $R^1 \sim R^4$ 各獨立表示鍵結於碳原子的氫原子或可具有至少 1 種選自胺基、醯胺基、醚基及羧基之取代基的烴基， p 為 0 時， R^1 及 R^2 不會同時為氫原子， p 為 1 時， $R^1 \sim R^4$ 不會同時為氫原子； Y^1 及 Y^2 各獨立表示氫原子、鹵素原子、或選自胺基、醯胺基、羥基、羰基、醛基、羧基、酯基及醚基中之官能基、或可具有至少 1 種選自同官能基中之官能基的全碳數為 1~150 之烴基]，

其中一般式 (I) 具有來自選自吡咯類、嘓啖類、吡啖

類、噻嗪類、咪唑類、吡嗪類、三嗪類、三唑類、四唑類、噁唑類、噁二唑類、噻唑類、噻二唑類、呋喃類、二噁烷類、吡喃類、噻吩類、苯并咪唑、吡啶之化合物的雜環骨架者。

2. 如申請專利範圍第 1 項之耐磨耗劑，其中一般式 (I) 中 p 為 0 或 1， X^1 、 X^2 或 X^3 各獨立為 N 或 NH、O 或 S。

3. 一種潤滑油組成物，其特徵為含有如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之耐磨耗劑。

4. 如申請專利範圍第 3 項之潤滑油組成物，其中以潤滑油組成物全量為基準之鋅含有量，以元素換算為 600 質量 ppm 以下。

5. 如申請專利範圍第 3 項之潤滑油組成物，其中以潤滑油組成物全量為基準之磷含有量，以元素換算為 500 質量 ppm 以下。

6. 如申請專利範圍第 3 項至第 5 項中任一項之潤滑油組成物，其為使用於內燃機。