

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-508013

(P2006-508013A)

(43) 公表日 平成18年3月9日(2006.3.9)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO1G 41/00</b> (2006.01)	CO1G 41/00 Z	4G048
<b>C1OM 125/22</b> (2006.01)	C1OM 125/22	4H104
C1ON 10/12 (2006.01)	C1ON 10:12	
C1ON 20/06 (2006.01)	C1ON 20:06 Z	
C1ON 30/06 (2006.01)	C1ON 30:06	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-508296 (P2005-508296)	(71) 出願人	394001685
(86) (22) 出願日	平成15年8月20日 (2003.8.20)		オスラム・シルバニア・インコーポレイテッド
(85) 翻訳文提出日	平成17年4月6日 (2005.4.6)		アメリカ合衆国マサチューセッツ州ダンバース、エンディコット・ストリート100
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/025899		
(87) 国際公開番号	W02004/055228	(74) 代理人	100067817
(87) 国際公開日	平成16年7月1日 (2004.7.1)		弁理士 倉内 基弘
(31) 優先権主張番号	60/319, 486	(74) 代理人	100085774
(32) 優先日	平成14年8月23日 (2002.8.23)		弁理士 風間 弘志
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100126527
(31) 優先権主張番号	60/319, 603		弁理士 遠藤 朱砂
(32) 優先日	平成14年10月10日 (2002.10.10)	(74) 代理人	100130465
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 吉田 匠
(31) 優先権主張番号	10/639, 542	(74) 代理人	100129333
(32) 優先日	平成15年8月12日 (2003.8.12)		弁理士 中島 拓
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 球状二硫化タングステン粉末

## (57) 【要約】

約5 ~ 約50 μmの平均粒子直径を有する二硫化タングステンのマクロ球状粒子から成る二硫化タングステン粉末は、噴霧乾燥させたメタタングステン酸アンモニウム粉末を空气中で連続的に熱で処理し、得られた三酸化タングステンを二硫化炭素含有雰囲気中で約750において硫化させることによって、調製される。この二硫化タングステン粉末はまた、マクロ球状粒子とそれより小さい分散したミクロン~サブミクロン寸法の微細粒子との2モード粒子寸法分布を有するものとして形成させることもできる。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

約 5 ~ 約 50  $\mu\text{m}$  の平均粒子直径を有する二硫化タングステンの実質的球状粒子から成る二硫化タングステン粉末。

## 【請求項 2】

前記平均粒子直径が約 10 ~ 約 25  $\mu\text{m}$  である、請求項 1 に記載の二硫化タングステン粉末。

## 【請求項 3】

約 5 ~ 約 50  $\mu\text{m}$  の平均粒子直径を有する二硫化タングステンの実質的球状粒子と約 0.5 ~ 約 5  $\mu\text{m}$  の平均粒子直径を有する二硫化タングステンの微細粒子とから成る二硫化タングステン粉末。

10

## 【請求項 4】

前記実質的球状粒子が約 10 ~ 約 25  $\mu\text{m}$  の平均粒子直径を有する、請求項 3 に記載の二硫化タングステン粉末。

## 【請求項 5】

前記微細粒子が約 1 ~ 約 3  $\mu\text{m}$  の平均粒子直径を有する、請求項 3 に記載の二硫化タングステン粉末。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

20

関連出願の相互参照

本願は、2002年10月10日付米国仮出願第60/319603号、2002年8月23日付米国仮出願第60/319486号及び2003年8月12日付米国出願（代理人整理番号02-2-228）（出願番号はまだ付与されていない）の恩恵を主張するものである。

本発明は、遷移金属カルコゲニド潤滑剤に関する。より特定的には、本発明は、二硫化タングステン粉末に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

二硫化タングステンは、殆どの有機系潤滑剤にとって一般的に不適な条件下（例えば高い荷重、高い温度（空气中で500まで）及び真空環境）で潤滑性を提供するために乾燥塗膜として典型的に適用される固体状無機潤滑剤である。二硫化タングステン粉末は、様々なグリース、油又は自己潤滑性ポリマー中に潤滑性強化用添加剤として用いることができる。これらの用途の例は、米国特許第4075111号、同第4715972号及び同第5013466号の各明細書に記載されている。

30

## 【0003】

図1に、従来技術の二硫化タングステン粉末のSEM顕微鏡写真を示す。商品として入手できる二硫化タングステン粉末は一般的に、図1に示したように不規則形状の平たい小板から成る。これらの不規則小板は化学的に反応性のエッジを有し、このエッジがこの小板を機械部品に粘着させ、望ましくない化学反応を蒙らせると見なされてきた。球状フラーレン様二硫化タングステンナノ粒子は、二硫化タングステンの摩擦学的特性を改善することが示されている。かかる粒子は、国際公開WO01/66462A2号パンフレットに記載されている。このフラーレン様ナノ粒子は、 $\text{WO}_3$ を固体-気体反応において $\text{H}_2\text{S}$ で硫化させることによって作られている。その開示に依ると、その反応経路における温度は750 ~ 850 の範囲である。 $\text{WS}_2$ 粒子の寸法及び幾何学的形状は、還元される $\text{WO}_3$ 粒子の寸法及び幾何学的形状によって決定されることがわかった。前駆体の酸化物粒子が大きい（約0.5  $\mu\text{m}$ ）ほど転化が遅くなり、転化を完了させるためには950における余分なアニーリング工程を追加することが必要であるとされている。そこに記載された方法は、0.5  $\mu\text{m}$ までの球状粒子の製造に限定されている。しかしながら、より大きい粒子は、接合面がより高い表面粗さを有する場合のより一層良好な潤滑剤であると

40

50

考えられる。

【特許文献1】米国特許第4075111号明細書

【特許文献2】米国特許第4715972号明細書

【特許文献3】米国特許第5013466号明細書

【特許文献4】国際公開WO01/66462A2号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

#### 発明の概要

マクロ球状二硫化タングステン粒子を2工程プロセスで製造することができるということが見出された。この実質的に球状粒子は、約5～約50 $\mu\text{m}$ 、より一層好ましくは約10～約25 $\mu\text{m}$ の平均粒子直径を有する。この粒子は傾向的に中空であって玉ねぎ様構造を有し、それによって外側層を剥がし取ることができる。そのため、粉末化された材料のフラクションはマクロ球状粒子のピースから成り、これはまさに割れた卵の殻のように見える。

【課題を解決するための手段】

【0005】

第1の工程において、噴霧乾燥させたメタタングステン酸アンモニウム(AMT)粉末を空气中で約500に加熱することによって、酸化タングステンのマクロ球状粒子を製造する。図2に、噴霧乾燥させたAMT粉末のSEM顕微鏡写真を示す。この図2に示したように、噴霧乾燥させたAMT粒子は球状形態を有し、多数の粒子が中空の球から成るように見える。第2の工程において、前記酸化タングステン粒子を二硫化炭素含有雰囲気中で約750に加熱することによって二硫化タングステンに転化させる。

【0006】

別の具体例においては、噴霧乾燥させたメタタングステン酸アンモニウム粉末を空气中で加熱し、得られた三酸化タングステンをタングステン金属粉末と混合し、この混合物を二硫化炭素中で約750において硫化することによって、マクロ球状二硫化タングステン粒子とそれより小さい分散したミクロン～サブミクロン寸法の微細二硫化タングステン粒子との二モード分布のものが調製される。得られる二硫化タングステン粉末は、二モード分布で、マクロ球状二硫化タングステン粒子と、約0.5～約5 $\mu\text{m}$ の平均粒子直径を有する微細二硫化タングステン粒子とを含有する。この微細粒子は、約1～約3 $\mu\text{m}$ の平均粒子直径を有するのが好ましい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

#### 発明の詳しい説明

他のさらなる目的、利点及び可能性と共に本発明をより一層よく理解するためには、以下の開示及び添付した特許請求の範囲を添付した図面と関係づけて参照されたい。

【実施例】

【0008】

以下、非限定的な実施例を示す。

【0009】

#### 例1

0.63 $\text{m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有する噴霧乾燥させたメタタングステン酸アンモニウム75.00gをシリカトレ(4'' $\times$ 7'' $\times$ 1'')(約10cm $\times$ 約18cm $\times$ 約2.5cm)に添加し、次いでこれをThermolyne 6000炉内で空气中で500に2時間加熱した。得られた酸化タングステンの黄色い固体は、68.81gの重量だった。図3に、この酸化物粒子のSEM顕微鏡写真を示す。この図3に示したように、この酸化物粒子は実質的に球状だった。次に、この黄色い酸化物12.61gをシリカポート(4'' $\times$ 2'' $\times$ 1'')(約10cm $\times$ 約5cm $\times$ 約2.5cm)に添加し、次いでこれをLindbergクラムシェル型炉中に収納された直径60mmの石英管中に入れた。二硫化炭素の浴に室温

において窒素ガスを1立方フィート/時間(約28リットル/時間)の流量で吹き込んだ。得られたガス混合物を室温において前記石英管に1時間通した。次いで炉を約8分間で約750℃に加熱し、約750℃に約2時間保った。得られた二硫化タングステンの灰色固体は、13.37gの重量だった。この二硫化タングステン粒子のSEM顕微鏡写真を図4に示す。黄色い酸化タングステン粒子と同様に、得られた二硫化タングステン粒子も実質的に球状の形状を有していた。追加の測定から、この二硫化タングステン粉末が7.18m<sup>2</sup>/gのBET表面積及び30.5μmの平均粒子直径(D50%、Malvern Mastersizer)を有することが測定された。

【0010】

#### 例2

噴霧乾燥させたメタタングステン酸アンモニウム粉末から作られた黄色い酸化タングステン8.421gを、Fisher Sub-Sieve Sizer(FSSS)によって測定して約0.75μmの平均粒子寸法を有するタングステン粉末(OSRAM SYLVANIA Type 10)3.340gと混合し、1オンス(約30cc)のフロントガラスジャー中で塗料振盪機を用いて20分間ブレンドした。混合された粉末を次いでシリカポートに加え、二硫化炭素含有雰囲気中で例1に記載したように加熱した。得られた二硫化タングステンの灰色固体は13.43gの重量だった。そのSEM顕微鏡写真を図5に示す。この図5からわかるように、この灰色固体は、マクロ球状粒子とそれより小さい分散したミクロン~サブミクロン寸法の粒子との混合物から成ることが示された。二モード二硫化タングステン粉末の粒子寸法分布をMalvern Mastersizerで分析した。この寸法分布を図6に示す。

【0011】

現時点で考えられる本発明の好ましい具体例を示して説明してきたが、添付した特許請求の範囲によって画定される本発明の範囲から逸脱することなく様々な変更・改良を成すことができることは、当業者には自明であろう。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】従来技術の二硫化タングステン粉末のSEM顕微鏡写真である。

【図2】噴霧乾燥させたAMT粉末のSEM顕微鏡写真である。

【図3】本発明の方法によって作られた中間体の三酸化タングステン粉末のSEM顕微鏡写真である。

【図4】本発明のマクロ球状二硫化タングステン粉末のSEM顕微鏡写真である。

【図5】本発明の二モード二硫化タングステン粉末のSEM顕微鏡写真である。

【図6】二モード二硫化タングステン粉末の粒子寸法分布を表わしたグラフである。

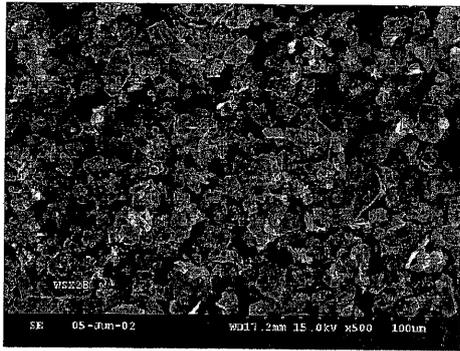
10

20

30

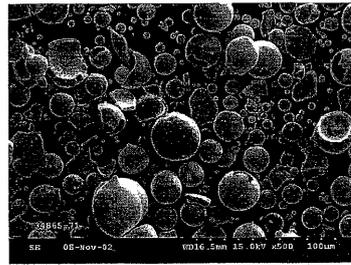
【 図 1 】

FIG. 1 (Prior Art)



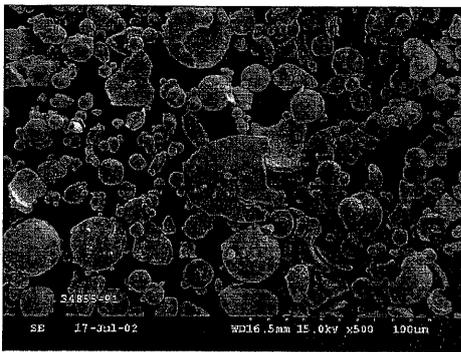
【 図 2 】

FIG. 2



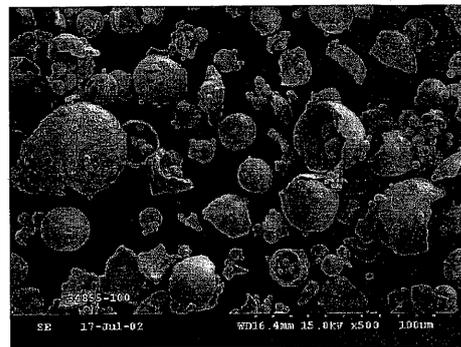
【 図 3 】

FIG. 3



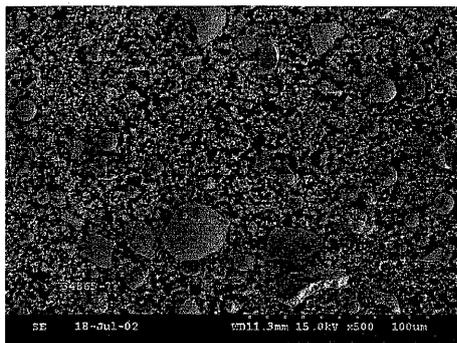
【 図 4 】

FIG. 4

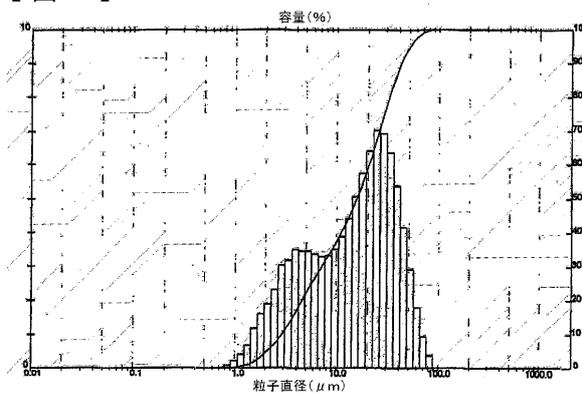


【 図 5 】

FIG. 5



【 図 6 】



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US03/25899
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
IPC(7) : C10M 125/22; C01G 41/00 US CL : 508/167; 423/561.1 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 508/167; 423/561.1		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5,013,466 A (OBARA et al) 07 May 1991, see col. 2, lines 24-42.	1-5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents:		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	
"E" earlier application or patent published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 12 October 2004 (12.10.2004)	Date of mailing of the international search report 01 NOV 2004	
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. (703) 305-3230	Authorized officer Richard Crispino Telephone No. 571-272-1023  Jean Probst Paralegal Specialist	

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I テーマコード(参考)  
C 1 0 N 50/08 (2006.01) C 1 0 N 50:08

(81) 指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 リチャード ジー . ダブリュー . ジンジェリッチ  
アメリカ合衆国 1 8 8 4 8 ペンシルベニア、トワンダ、ヨーク アベニュー 2 0 1  
Fターム(参考) 4G048 AA07 AB01 AC08 AD04 AE05 AE07  
4H104 AA19C EA08C FA06 LA03 QA11 QA12