

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4528439号  
(P4528439)

(45) 発行日 平成22年8月18日(2010.8.18)

(24) 登録日 平成22年6月11日(2010.6.11)

(51) Int.Cl.

F I

<b>CO7F 11/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO7F 11/00	B
C1OM 139/00	(2006.01)	C1OM 139/00	Z
C1OM 159/18	(2006.01)	C1OM 159/18	
C1ON 30/06	(2006.01)	C1ON 30:06	
C1ON 30/10	(2006.01)	C1ON 30:10	

請求項の数 6 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-539036 (P2000-539036)
(86) (22) 出願日	平成10年12月8日 (1998.12.8)
(65) 公表番号	特表2002-508384 (P2002-508384A)
(43) 公表日	平成14年3月19日 (2002.3.19)
(86) 国際出願番号	PCT/EP1998/008124
(87) 国際公開番号	W01999/031113
(87) 国際公開日	平成11年6月24日 (1999.6.24)
審査請求日	平成17年12月8日 (2005.12.8)
(31) 優先権主張番号	08/990,053
(32) 優先日	平成9年12月12日 (1997.12.12)
(33) 優先権主張国	米国 (US)
(31) 優先権主張番号	9814967.7
(32) 優先日	平成10年7月10日 (1998.7.10)
(33) 優先権主張国	英国 (GB)

(73) 特許権者	500024285
	インフィニウム ユーエスエイ リミテッド パートナershipp
	アメリカ合衆国 ニュージャージー州 O7036 リンデン イースト リンデン アベニュー 1900
(74) 代理人	100059959
	弁理士 中村 稔
(74) 代理人	100067013
	弁理士 大塚 文昭
(74) 代理人	100082005
	弁理士 熊倉 禎男
(74) 代理人	100065189
	弁理士 宍戸 嘉一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 三核モリブデン-イオウ化合物の製造方法及びそれらの潤滑剤用添加剤としての使用

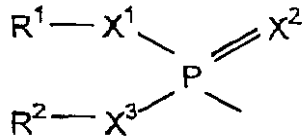
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

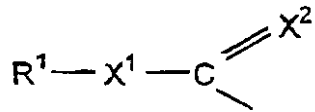
式  $M \circ_3 S_x L_y$  で表される油溶性又は油分散性の三核モリブデン-イオウ化合物を製造する方法であって、

(式中、 $x$  は、 $4 \sim 10$  であり、 $L$  は、式  $Res^1-S-$  又は  $Res^2-S-$  で示される配位子であり、 $Res^1$  及び  $Res^2$  は、以下の式 I ~ III で表わされ、

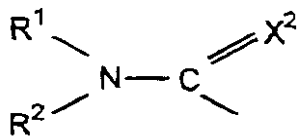
## 【化 1】



I



II



III

(式中、各  $R^1$  及び  $R^2$  は、独立してヒドロカルビル基又は水素原子であり、化合物の配位子のすべてのヒドロカルビル基に存在する炭素原子の総数は、少なくとも 21 個であり、ここでヒドロカルビル基は、ヒドロカーボン置換基、又は置換されたヒドロカーボン置換基である；かつ各  $X^1$ 、 $X^2$  及び  $X^3$  は、独立して酸素原子又はイオウ原子である。)

10

；かつ  $y$  は、 $M O_3 S_x$  コアの電荷を中和する数である。)

(A)  $M O_3 S_x$  コアを含むアニオン又は  $[M O_3 S_{13}]^{2-}$  アニオンを含有する 1 モル当量の反応化合物、及び

20

(B) 前記 1 以上の配位子が誘導される 3 未満のモル当量の有機ジスルフィドを反応させて、前記三核化合物を生成する工程を含む方法。

## 【請求項 2】

2 モル当量の前記ジスルフィドを反応させる、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

式中、 $x$  は、4 又は 7 である請求項 1 又は 2 に記載の方法。

30

## 【請求項 4】

前記ジスルフィドが、テトラヒドロカルビルチウラムジスルフィド；ビス(ジヒドロカルビルジチオ - ホスホネート)ジスルフィド又はビス(ジチオヒドロカルビルジチオ - ホスホネート)ジスルフィドであり、ここでヒドロカルビル基は、ヒドロカーボン置換基、又は置換されたヒドロカーボン置換基である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記ヒドロカルビル基が、アルキル基である請求項 4 に記載の方法。

## 【請求項 6】

前記アルキル基が、3 ~ 20 個の炭素原子を有する請求項 5 に記載の方法。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

本発明は、三核モリブデン - イオウ化合物の製造方法に関する。

減摩、耐摩耗及び抗酸化特性を有する新規の潤滑剤用添加剤が、継続的に要望されている。いくつかのモリブデン化合物は、これら特性の 1 種以上を有している；国際特許出願番号 PCT/IB97/01656 は、潤滑剤用添加剤としての三核モリブデン - イオウ化合物について記載している。

上述の国際特許出願は、式  $M O_3 S_x L_y$ 、式中  $L$  はジヒドロカルビルジチオカルバメート、 $x$  は 4 ~ 10、 $y$  は 4 である三核モリブデン - イオウ化合物を、1 モル当量の  $(N H_4)_2 M O_3 S_{13} \cdot 2 H_2 O$  に 3 モル当量のチウラムジスルフィドを用いて製造することを開示

50

している。この反応は、望ましくないことに、式  $\text{NH}_4\text{L}_y$  の副生物を 2 モル当量生成してしまい、それを除去し又はさらに処理して該生成物の銅に対するシール及び腐蝕性についての非適合性を減じなければならない。

【 0 0 0 2 】

有利に、本発明は、出発原料として必要な配位子源の量を少なくすることによって、生成物中にこのような望ましくない副生物を無くし、或いは本質的に無くして、上記問題を解決する。

第 1 の観点では、本発明は、化合物を油溶性又は油分散性にするのできる配位子に結合した三核モリブデンコアを有し、1 以上の前記配位子、好ましくは各配位子が前記コアに結合するイオウ原子を含む、油溶性又は油分散性の三核モリブデン - イオウ化合物を製造する方法であって、

(A) チオ - 又はポリチオ - 三核モリブデンコア、例えば  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$  イオンのような三核モリブデンコアを含むアニオンを含む 1 モル当量の反応化合物、及び

(B) 前記 1 以上の配位子が誘導される 1.5 ~ 2.5、好ましくは 2 ~ 2.1 のような 3 未満のモル当量の有機ジスルフィドを反応させて、前記三核化合物が生成する工程を含む方法である。

【 0 0 0 3 】

如何なる理論によっても限定するつもりはないが、本反応では、ジスルフィドの S - S 結合が切断して各イオウ原子及びイオウ原子に結合した付随残部の原子が、前記 1 以上の配位子を形成すると考えられる。好ましくは、ジスルフィドは、ビス(ジスルフィド)である。

好ましくは、2 モル当量のジスルフィドが、本発明の方法に使用される。

第 2 の観点では、本発明は、主要量の潤滑粘度の油と、少量の前記第 1 の観点の方法で製造された三核モリブデン - イオウ化合物とを含む潤滑油組成物である。

第 3 の観点では、本発明は、主要量の潤滑粘度の油と、少量の前記第 1 の観点の方法で製造された三核モリブデン - イオウ化合物とをブレンドする工程を含む潤滑油組成物の製造方法である。

第 4 の観点では、本発明は、内燃機関に、前記第 2 の観点の潤滑油組成物又は前記第 3 の観点の方法によって製造された潤滑油組成物を供給することを含む内燃機関を潤滑する方法である。

【 0 0 0 4 】

第 5 の観点では、本発明は、内燃機関の摩擦、摩耗及び酸化、並びにこれら特性の保持の 1 種以上を減少させる方法であって、内燃機関の移動面を、前記第 2 の観点の潤滑油組成物又は前記第 3 の観点の方法で製造された潤滑油組成物で処理することを含む方法である。

第 6 の観点では、本発明は、内燃機関の燃料消費を減少させる方法であって、内燃機関の移動面を、前記第 2 の観点の潤滑油組成物又は前記第 3 の観点の方法で製造された潤滑油組成物で処理することを含む方法である。

以下、本発明の特徴をさらに詳細に説明する。

上述したように、本発明により製造される化合物は、配位子が結合された三核モリブデン - イオウコアを有する。それらは、例えば、式  $\text{Mo}_3\text{S}_x\text{L}_y$  を有し、式中、 $x$  は、4 ~ 7、好ましくは 4 又は 7 のように、4 ~ 10 であり、

$L$  は、配位子を示し；かつ

$y$  は、 $L$  が一価のときは 4 というように、 $\text{Mo}_3\text{S}_x$  コアの電荷を中和する数である。

【 0 0 0 5 】

本明細書において、「結合」とは、共有結合、対イオンの場合におけるような静電相互作用による結合、及び共有結合と静電的結合との中間的な結合の形成を含む意である。同一化合物内の配位子は、異なって結合されうる。例えば、 $y$  が 4 の場合、3 個の  $L$  が共有結合的に結合され、4 個目の  $L$  は静電的に結合されうる。

10

20

30

40

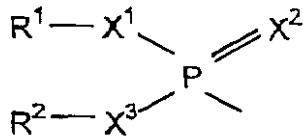
50

ジスルフィドは、式 $\text{Res}^1 - \text{S} - \text{S} - \text{Res}^2$ によって示され、式中、 $\text{Res}^1$ 及び $\text{Res}^2$ はジスルフィド分子の残基を示し、同一でも異なってもよく、好ましくは同一である。従って、本発明の方法で製造される化合物の配位子は、式 $\text{Res}^1 - \text{S} -$ 及び $\text{Res}^2 - \text{S} -$ で示されうる。

【0006】

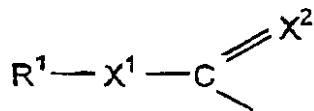
好ましくは、各 $\text{Res}^1$ 及び $\text{Res}^2$ は、以下に示す式I~IIIから選択される式で表すことができる。

【化1】

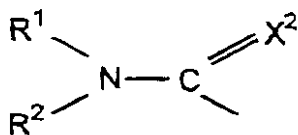


I

10



II



III

20

式中、各 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は、独立的にヒドロカルビル基又は水素原子であり、ジスルフィド中に少なくとも1つのヒドロカルビル基が存在して三核モリブデン化合物に油溶性又は油分散性を与えており；かつ各 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ 及び $\text{X}^3$ は、独立的に酸素原子又はイオウ原子である。

【0007】

本発明で使用されるジスルフィドの例は、ジ - 又はテトラヒドロカルビルチウラムジスルフィドのようなヒドロカルビル置換チウラムジスルフィド；ビス(ジヒドロカルビルジチオ - ホスホネート)ジスルフィド；ビス(ジチオヒドロカルビルジチオ - ホスホネート)ジスルフィド；ヒドロカルビル置換キサントゲン；又はヒドロカルビル置換チオキサントゲンであり、テトラヒドロカルビルチウラムジスルフィドが好ましい。後者を用いる場合は、配位子はジチオカルバメート(「dtc」)配位子である。

30

用語「ヒドロカルビル」は、残基の残部に、従って生成物中の配位子に直接結合する炭素原子を有する置換基を意味し、本発明の文脈内の特性は、主としてヒドロカルビルである。このような置換基は、以下を含む：(1)ヒドロカーボン置換基、すなわち、脂肪族(例えば、アルキル又はアルケニル)、脂環式(例えば、シクロアルキル又はシクロアルケニル)置換基、芳香族 - 、脂肪族 - 及び脂環式 - 置換芳香核、並びに環が別の水素又は残基で完成される環状置換基(すなわち、いずれの2つの指示置換基も共に脂環基を形成しうる)；(2)置換されたヒドロカーボン置換基、すなわち本発明の文脈では、その置換基の主要なヒドロカルビルの特性を変えない非ヒドロカーボン基を含む置換されたヒドロカーボン置換基。当業者は、適切な基(例えば、ハロ、(特にクロロ及びフルオロ)、アミノ、アルコキシル、メルカプト、アルキルメルカプト、ニトロ、ニトロソ及びスルホキシル)を承知している。；(3)ヘテロ置換基、すなわち、本発明の文脈における特性の主要なヒドロカーボンであるが、炭素原子からなるのではなく、鎖又は環に存在する炭素原子以外の原子を含む置換基。

40

【0008】

ヒドロカルビル基は、好ましくはアルキル(例えば、配位子の残部に結合した炭素原子が一級、二級又は三級である)、アリール、置換アリール及びエーテル基である。重要なことは、ヒドロカルビル基が、該化合物に油中での溶解性又は分散性を与えるの

50

に十分な数の炭素原子を有していることである。化合物の油溶性又は分散性は、配位子中の炭素原子の数によって影響されうる。好ましくは、配位子は、化合物を油に溶解又は分散可能にするのに十分な数の炭素原子を有する。化合物の配位子のすべてのヒドロカルビル基に存在する炭素原子の総数は、少なくとも21、少なくとも25、少なくとも30又は少なくとも35のように例えば21~800である。例えば、各アルキル基中の炭素原子の数は、通常、1~100、好ましくは1~40、さらに好ましくは3~20の範囲である。

#### 【0009】

本発明の方法における反応化合物の例は、 $(\text{NH}_4)\text{Mo}_3\text{S}_{13} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、式中nは整数でない値を含む0~2であるようなアニオンのアンモニウム塩である。反応は、高温、通常60~150で行ってよい。反応は、アルゴン又は窒素のような不活性雰囲気中で行ってよく；空気、過酸化水素又は酸素のような酸化源の存在下で行ってもよい。反応は、トリフェニルホスフィン、シアン化物又はサルファイトのようなイオウ引抜剤の存在下で行ってよい。

10

反応混合物中の $\text{Mo}_3\text{S}_x\text{L}_y$ のような生成物は、分離できる。所望により、本発明の方法によって生じたアニオンを含有する如何なる過剰な反応化合物も、ろ過によってのように除去しうる。

反応は、反応後蒸留によってのように生成物から除去しうる適切な有機溶媒中に行ってよい。蒸留時の生成物の熱分解の危険を減少させるため、溶媒として、高沸点の溶媒より低温で蒸留できるメタノールのような低沸点の有機液体の使用が好適である。

20

#### 【0010】

反応生成物は、減摩、耐摩耗及び抗酸化性を有する多機能な潤滑油用添加剤として有用であり、該反応生成物を潤滑粘度の油に添加することによって、その油の減摩、耐摩耗及び抗酸化性を高めるために用いて潤滑油組成物を生成しうる。

本発明の添加剤と異なるならば、技術的に公知の他の添加剤を取り入れてよい。例としては、分散剤、界面活性剤、錆止め剤、耐摩耗剤、抗酸化剤、腐蝕防止剤、摩擦改良剤、流動点降下剤、消泡剤、粘度改良剤及びサーファクタントが挙げられる。

潤滑油組成物の調製では、適宜の疎水性の、通常は炭化水素のキャリア液、例えば、鉱物潤滑油、又は他の適切な溶媒中に添加剤を濃縮した形態で添加剤を導入することが一般的なプラクティスである。潤滑粘度の油だけでなく、脂肪族、ナフタレン系、及び芳香族炭化水素も濃縮物用の好適なキャリア液の例である。

30

#### 【0011】

濃縮物は、使用前に添加剤を扱う便利な手段と成ると共に、容易に溶液にし、或いは潤滑油組成物中の添加剤の分散を促進する。1種以上の添加剤(「添加成分」ということもある)を含む潤滑油組成物を合成する場合、各添加剤を別々に-それぞれ濃縮物の形態で取り込んでよい。しかい、多くの場合、1つの濃縮物に2種以上の添加剤を含む、いわゆる添加剤「パッケージ」(「アドパック(adpack)」ともいう)を用意すると便利である。

濃縮物は、10~80、好ましくは20~80、さらに好ましくは20~70のように、1~90質量%の添加剤の活性成分を含んでよい。

潤滑油組成物は、潤滑粘度の油に有効な少量の少なくとも1種の添加剤と、必要ならば、本明細書に記載したような1種以上の共添加剤を添加することによって調製できる。調製は、添加剤を油に直接添加することによって、又は添加剤をその濃縮物の形態で添加して、該添加剤を分散させ、或いは溶解することによって達成できる。添加剤は、当業者に公知のいずれの方法によってもよく、他の添加剤の添加前、同時、又は後に添加してもよい。

40

#### 【0012】

##### 実施例

以下、実施例を参照して本発明を実証する。

ここで、「ココ(coco)」は、偶数個の炭素原子可変の、通常 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{16}$ のアルキル鎖又はアルキル鎖の混合物である。

50

実施例 1

不活性雰囲気下、1モル当量の三核モリブデン化合物に対して2モル当量のチウラムジスルフィド(「TDS」)からの $M o_3 S_7(dtc)_4$ の合成は、 $(NH_4)_2 M o_3 S_{13} \cdot 2 H_2 O$  (7.76 g、10 mmol)及びテトラココチウラムジスルフィド(19.5 g、20 mmol)を、真空にしてアルゴンで3回充填したフラスコに入れて行った。そのフラスコに、無酸素のトルエン(50 mL)及びメタノール(50 mL)を加え、溶媒を脱気した。溶液を8時間激しく還流した。そして、減圧蒸留で溶媒を除去した。生成物をヘプタンに溶かし、ろ過した。ヘプタンを減圧蒸留で除去し、約25 gの $M o_3 S_7(dtc)_4$ を得た。

【0013】

実施例 2

空気/酸素パージを取り込むこと以外は、実施例1の手順で、 $M o_3 S_7(dtc)_4$ を合成した。従って、溶液を激しく8時間還流するとき、溶液から空気を除去した。生成物は、約25 gの $M o_3 S_7(dtc)_4$ であった。

【0014】

試験

3種のモリブデン含有油で、新鮮なときの油及び老化したときの油の高周波往復運動装置(HFRR)性能を比較することによって、摩擦保持特性を試験した。油は、150で24時間、60 ml/分で空气中1%  $NO_2$ で処理して老化させた。摩擦特性を140で記録し、新鮮な油から得られた結果と比較した。それぞれ、3つの異なるモリブデン源から対応する量(500 ppm)のモリブデンを含有する3つの油について、この方法で比較した。モリブデン成分は、市販の二核成分、MV822; 国際特許出願番号PCT/IB97/01656に記載(方法A)に従って3モル当量のチウラム二核ジスルフィド(TDS)を用いて製造した $M o_3 S_7 dtc_4$ ; 及び2モル当量のTDSを用いる本発明の方法(方法1)で製造した $M o_3 S_7 dtc_4$ である。これら試験の結果を下表1に示した。三核モリブデン化合物含有油は両者とも二核モリブデン化合物より良い摩擦保持特性を示した。また、異なる方法で製造された三核モリブデン化合物を含有する油は、本試験では匹敵する性能を与えている。

【0015】

表 1

方法 A	方法 1		
モリブデン化合物 (@500ppm)	MV822	$M o_3 S_7 dtc_4$	$M o_3 S_7 dtc_4$
新鮮な油に対する摩擦係数	0.096	0.086	0.095
使用済み油に対する摩擦係数	0.158	0.079	0.084

10

20

30

## フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I  
C 1 0 N 40/25 (2006.01) C 1 0 N 40:25
- (74)代理人 100096194  
弁理士 竹内 英人
- (74)代理人 100074228  
弁理士 今城 俊夫
- (74)代理人 100084009  
弁理士 小川 信夫
- (74)代理人 100082821  
弁理士 村社 厚夫
- (74)代理人 100086771  
弁理士 西島 孝喜
- (74)代理人 100084663  
弁理士 箱田 篤
- (72)発明者 マッコーナッチー ジョナサン マーティン  
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 0 8 8 2 2 フレミングトン プロスペクト ヒルズ 2  
アパートメンツ # 1 ビー
- (72)発明者 スティーフェル エドワード アイラ  
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 0 8 8 0 7 ブリッジウォーター グレン イーグルス  
ドライブ 3
- (72)発明者 アルナサラム ヴェラウタ クマラン  
イギリス サリー ケイティ 1 6 0 エヌディー チャートシー オッターショウ トリンガム  
クローズ シダー コート 2
- (72)発明者 ベル イアン アレクサンダー ウェストン  
イギリス オックソン オーエックス 1 3 5 エヌキュー サウスムーア ファーリンドン ウェ  
イ ブレーナム ウェイ 3 4

審査官 関 美祝

(56)参考文献 特表 2 0 0 1 - 5 1 5 5 2 8 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07F 11/00

C07C 333/16