



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년06월13일
 (11) 등록번호 10-0838136
 (24) 등록일자 2008년06월09일

(51) Int. Cl.

C10M 125/22 (2006.01) *C10M 125/24* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0109849

(22) 출원일자 2006년11월08일

심사청구일자 2006년11월08일

(65) 공개번호 10-2007-0049972

(43) 공개일자 2007년05월14일

(30) 우선권주장

11/417,343 2006년05월03일 미국(US)

60/734,757 2005년11월09일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

EP0459656 A1*

WO2005028599 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

에프톤 케미칼 코포레이션

미국 버지니아 23219 리치몬드 500 스프링 스트리트

(72) 발명자

필립스 로날드 엘

미국 23235 버지니아주 리치몬드 던부룩 로드 11305 아파트먼트201

데고니아 레이비드 제이

미국 23114 버지니아주 미들로디언 클리어워터 드 라이브 12708

히웨트 칩

미국 23233 버지니아주 리치몬드 롤폐 웨이 1813

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 36 항

심사관 : 하승규

(54) 윤활제 조성물

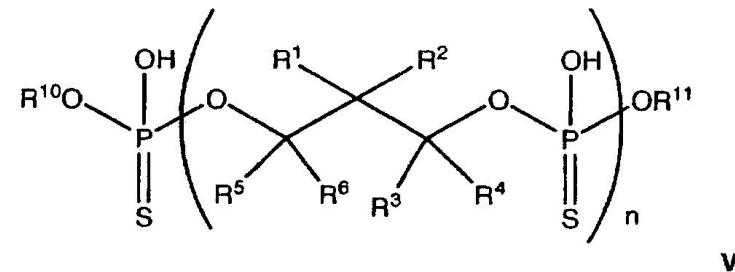
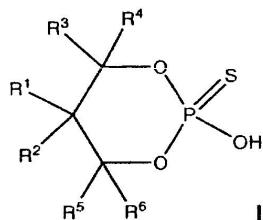
(57) 요 약

에스테르; 점도지수 향상제; 및 하나 이상의 입체 장애 황-함유, 인-함유 화합물, 및 그의 염을 함유하는 윤활조성물.

특허청구의 범위

청구항 1

에스테르; 점도지수 향상제; 및 하나 이상의 입체 장애 황-함유, 인-함유 화합물 및 입체 장애 황-함유, 인-함유 화합물의 염을 함유하고, 상기 입체 장애 황-함유, 인-함유 화합물이 화학식 II 및 V의 화합물 중 하나 이상인 윤활 조성물:



[식 중, n은 1 내지 5의 정수이고;

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^{10}$, 및 R^{11} 은 수소, 시아노, 및 탄소수 약 1 내지 약 30의 히드로카르빌기로 이루어지는 균으로부터 독립적으로 선택됨].

청구항 2

제 1 항에 있어서, 에스테르의 점도가 100 °C에서 약 2 cSt 이하인 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 에스테르의 화학식이 RCO_2R^1 (식 중, R은 탄소수 약 4 내지 약 9의 알킬 라디칼을 포함하고 R^1 은 탄소수 약 4 내지 약 15의 알킬 라디칼을 포함함)인 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 에스테르가 이소노닐 2-에틸헥사노에이트, 이소옥틸 2-에틸헥사노에이트, 2-에틸헥실 2-에틸헥사노에이트, 이소노닐 헵타노에이트, 이소노닐 이소펜타노에이트, 이소옥틸 헵타노에이트, 이소노닐 펜타노에이트, 이소옥틸 이소펜타노에이트, 이소옥틸 펜타노에이트, 옥틸 펜타노에이트, 노닐 펜타노에이트, 데실 펜타노에이트, 옥틸 헵타노에이트, 노닐 헵타노에이트, 데실 헵타노에이트 및 그의 혼합물 중 하나 이상을 포함하는 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 점도지수 향상제가 폴리알파올레핀인 조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 폴리알파올레핀의 점도가 100 °C에서 약 40 내지 약 1000 cSt인 조성물.

청구항 7

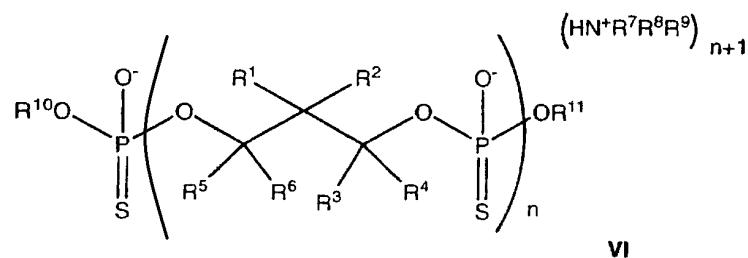
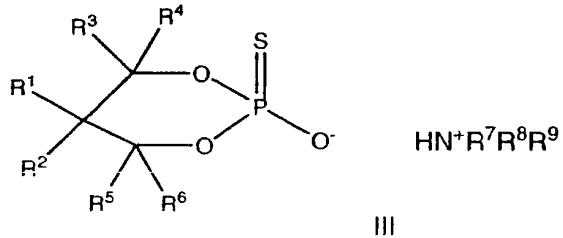
삭제

청구항 8

제 1 항에 있어서, 화학식 II에서 R^1 및 R^2 가 메틸이고 R^3 , R^4 , R^5 , 및 R^6 가 수소인 조성물.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 황-함유, 인-함유 화합물의 염이 화학식 III 및 VI의 화합물 중 하나 이상인 조성물:



[식 중, n은 1 내지 5의 정수이고;

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , 및 R^{11} 은 수소, 시아노, 및 탄소수 약 1 내지 약 30의 히드로카르빌기로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택됨].

청구항 10

제 9 항에 있어서, 화학식 III에서 R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , 및 R^8 이 수소이고; R^1 및 R^2 가 메틸이고; R^9 이 3차 C_{12-14} 알킬기인 조성물.

청구항 11

제 9 항에 있어서, 화학식 VI에서 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , 및 R^8 이 수소이고; R^9 이 3차 C_{12-14} 알킬기이고; R^{10} 및 R^{11} 이 탄소수 약 1 내지 약 6의 알킬기인 조성물.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 합성 베이스 오일을 추가로 함유하는 조성물.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 합성 베이스 오일이 폴리알파올레핀을 함유하는 조성물.

청구항 14

제 12 항에 있어서, 합성 베이스 오일, 점도지수 향상제, 및 에스테르 조합의 점도지수가 약 200 이상인 조성물.

청구항 15

제 1 항에 있어서, 천연가스 액화(gas-to-liquid) 베이스 오일을 추가로 함유하는 조성물.

청구항 16

제 1 항에 있어서, 봉소-함유 화합물을 추가로 함유하는 조성물.

청구항 17

제 16 항에 있어서, 봉소-함유 화합물이 조성물 내에 약 5 ppm 내지 약 500 ppm 봉소를 제공하는 양으로 존재하는 조성물.

청구항 18

제 16 항에 있어서, 봉소-함유 화합물이 봉산화 질소-함유 화합물인 조성물.

청구항 19

제 16 항에 있어서, 봉소-함유 화합물이 봉산화 인-함유 화합물인 조성물.

청구항 20

제 1 항에 있어서, 산 및 질소-함유 화합물을 추가로 함유하고, 이때 산 및 질소-함유 화합물 중 하나 이상이 마찰 조절제인 조성물.

청구항 21

제 20 항에 있어서, 산이 하나 이상의 유기 카르복실산, 유기 아인산, 유기 슬론산, 무기 아인산, 및 그의 혼합물로부터 선택되는 마찰 조절제인 조성물.

청구항 22

제 21 항에 있어서, 유기 아인산이 디알킬 아인산, 모노알킬 아인산, 디알킬 디티오아인산, 디알킬 티오아인산, 아밀산 포스페이트, 2-에틸헥실산 포스페이트, 및 그의 혼합물 중 하나 이상인 조성물.

청구항 23

제 20 항에 있어서, 질소-함유 화합물이 마찰 조절제이고, C₈₋₁₆ 3차 1차 알킬 아민의 혼합물인 조성물.

청구항 24

제 1 항의 조성물을 윤활제로서 사용하는 것을 포함하는, 자동차 기어의 윤활 방법.

청구항 25

제 1 항에 따른 조성물을 자동차 기어 내에 넣는 것을 포함하는, 자동차 기어에서의 내마모 보호성의 향상 방법.

청구항 26

제 1 항에 따른 조성물을 자동차 기어 내에 넣는 것을 포함하는, 자동차 기어에서의 연료 효율의 향상 방법.

청구항 27

제 1 항의 조성물을 윤활제로서 사용하는 것을 포함하는, 차축의 윤활 방법.

청구항 28

제 1 항에 따른 조성물을 차축 내에 넣는 것을 포함하는, 차축에서의 내마모 보호성의 향상 방법.

청구항 29

제 1 항에 따른 조성물을 차축 내에 넣는 것을 포함하는, 차축에서의 연료 효율의 향상 방법.

청구항 30

제 1 항의 조성물을 윤활제로서 사용하는 것을 포함하는, 고정 기어박스의 윤활 방법.

청구항 31

제 1 항에 따른 조성물을 고정 기어박스 내에 넣는 것을 포함하는, 고정 기어박스에서의 내마모 보호성의 향상 방법.

청구항 32

제 1 항에 따른 조성물을 고정 기어박스 내에 넣는 것을 포함하는, 고정 기어박스에서의 연료 효율의 향상 방법.

청구항 33

제 1 항에 따른 조성물로 기어를 윤활시키는 것을 포함하는, ASTM D5704 의 통과 방법.

청구항 34

제 1 항에 따른 조성물로 기어를 윤활시키는 것을 포함하는, 루브라이팅시킨 (lubrified) 그리고 루브라이팅시키지 않은 기어 세트의 ASTM D6121 의 통과 방법.

청구항 35

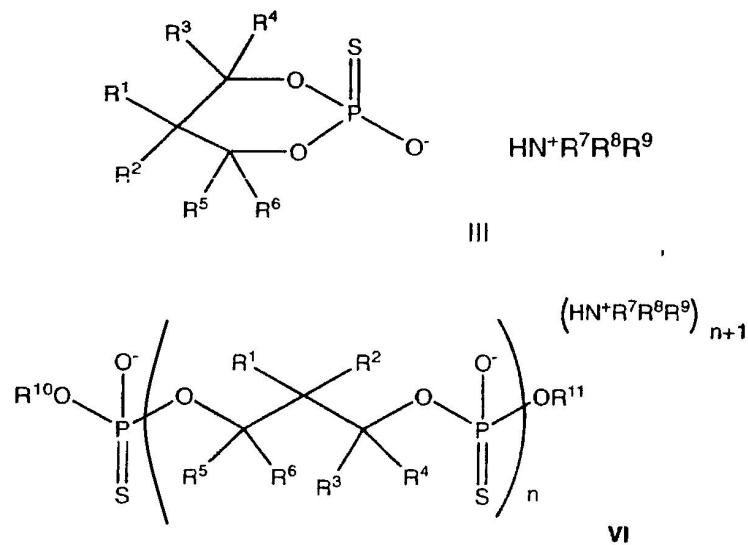
제 1 항에 따른 조성물로 기어를 윤활시키는 것을 포함하는, 루브라이팅시키지 않은 기어 세트의 ASTM D6121 (약 16 시간 이상 동안 약 325 °F 이상) 의 통과 방법.

청구항 36

제 1 항에 따른 조성물로 기어를 윤활시키는 것을 포함하는, GL-5 및/또는 SAE J2360 성능의 유지 방법.

청구항 37

에스테르; 점도지수 향상제; 및 황-함유 화합물, 인-함유 화합물, 및 질소-함유 화합물의 반응 생성물을 함유하고, 상기 황-함유, 인-함유 화합물의 염이 화학식 III 및 VI의 화합물 중 하나 이상인 윤활 조성물:



[식 중, n 은 1 내지 5 의 정수이고;

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}$, 및 R^{11} 은 수소, 시아노, 및 탄소수 약 1 내지 약 30 의 히드로카르빌기로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택됨].

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<1> 관련 출원

본 출원은 2005년 11월 9일자로 출원된 미국 가출원 제 60/734,757호의 우선권의 이익을 주장한다.

<3> 개시내용의 기술분야

본 개시내용은 에스테르; 점도지수 향상제; 및 하나 이상의 황-함유, 인-함유 화합물 및 그의 염을 함유하는 조성물에 관한 것이다. 그 조성물을 사용하는 방법 또한 개시되어 있다.

<5> 개시내용의 배경기술

기어 오일과 같은 윤활제 조성물은 전형적으로 고온에 적용되므로, 보다 높은 온도에서 조기에 분해되지 않는 열적으로 안정한 화합물을 제공하는 것이 이로울 것이다. 그러므로, 열적으로 안정한 화합물은 장기간 동안 윤활제 조성물 내에 잔존하고, 장기간에 걸쳐 조성물에, 예를 들어 내마모성을 제공할 것이다. 요구되는 것은, 그의 내마모성을 지속하기에 적당한 열적 안정성을 갖는 화합물이다.

게다가, 자동차 제조자들이 엔진 출력이 훨씬 더 강력한 더 큰 트력을 지속적으로 만들수록, 차축에 대한 토크의 양이 증가해왔다. 불행하게도 비용 때문에, 이러한 트력들의 차축은 증가한 토크를 떠맡도록 개선되지 못했다. 그래서, 상기 제조자들은 차축의 수명을 연장시키는 향상된 윤활제 조성물에 점점 의존해 왔으며, 이는 상기 문제에 대한 가장 저렴한 해결책이다. 특히, 요구되는 것은, "그린(green)" 인, 즉, 일정 시간 또는 거리 동안 길들지 않은 차축에서의 내마모성, 열적 안정성, 및 산화 안정성 중 하나 이상이 향상된 윤활제 조성물이다. 게다가, 저온 및 고온 그리고 가변 하중 조건에 적용되는 차축에 사용할 수 있는 앞서 검토한 바와 같은 윤활제 조성물이 요구된다. 또한, 향상된 내마모성 및 연료 효율 중 적어도 하나를 제공할 수 있는 윤활제 조성물이 요구된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<8> 개시내용의 개요

본 개시내용에 따르면, 윤활 조성물은 에스테르; 점도지수 향상제; 및 하나 이상의 입체 장애 황-함유, 인-함유 화합물 및 황-함유, 인-함유 화합물의 염을 함유할 수 있다.

<10> 일면, 에스테르; 점도지수 향상제; 및 황-함유 화합물, 인-함유 화합물 및 질소-함유 화합물의 반응 생성물을 함유하는 윤활 조성물이 개시되어 있다.

<11> 본 개시내용의 추가의 목적 및 장점은 하기의 설명 부분에 나타내며/내거나 본 개시내용을 실행함으로써 습득할 수 있다. 본 개시내용의 목적 및 장점은 첨부한 특허청구범위에서 특히 지적하는 요소 및 조합에 의해 인식 및 달성될 것이다.

<12> 이전의 일반적인 설명 및 이후의 상세한 설명 모두 단지 예시적이며 설명적인 것이지, 본 개시내용을 그 주장하는 바대로 한정하는 것이 아님은 물론이다.

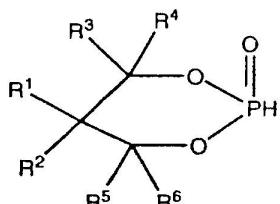
발명의 구성 및 작용

<13> 구현예의 설명

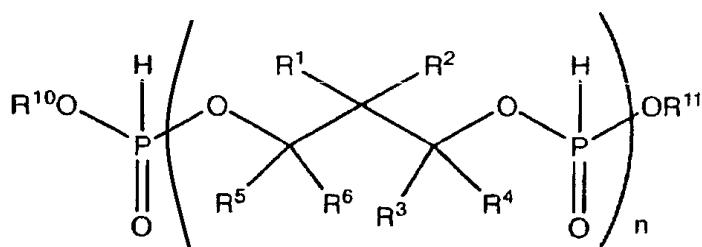
<14> 본원에서 사용될 때, "히드로카르빌 치환기" 또는 "히드로카르빌기"라는 용어는, 당업자에게 주지된 그의 일반적인 의미로 사용된다. 구체적으로, 이는 문자의 나머지 부분에 직접 결합되는 탄소 원자를 갖고, 주로 탄화수소 특징을 갖는 기를 가리킨다. 히드로카르빌기의 예에는 하기가 포함된다:

<15> (1) 탄화수소 치환기, 즉, 지방족(예를 들어, 알킬 또는 알케닐), 지환족(예를 들어, 시클로알킬, 시클로알케닐) 치환기, 및 방향족-, 지방족-, 및 지환족-치환 방향족 치환기, 뿐만 아니라 고리가 문자의 또 다른 부분을 통해 완성되는 환식 치환기(예를 들어, 2개의 치환기가 함께 치환족 라디칼을 형성함);

- <16> (2) 치환 탄화수소 치환기, 즉, 본 발명의 정황에 있어서, 주 탄화수소 치환기를 변경시키지 않은, 비-탄화수소 기를 함유한 치환기 (예를 들어, 할로 (특히 클로로 및 플루오로), 히드록시, 알콕시, 메르캅토, 알킬메르캅토, 니트로, 니트로소, 및 술록시);
- <17> (3) 이종 치환기, 즉, 본 발명의 정황에 있어서, 주 탄화수소 특징을 가지면서, 만약 그렇지 않다면 탄소 원자로 구성되는 고리 또는 사슬 내에 탄소 이외의 것을 함유한 치환기. 이종원자는 황, 산소, 질소를 포함하고, 피리딜, 푸릴, 티에닐 및 이미다졸릴로서의 치환기를 포함한다. 일반적으로는, 히드로카르빌기 내 매 10 개의 탄소 원자에 대해 2 개 이하, 예를 들어 1 개 이하의 비-탄화수소 치환기가 존재할 것이고; 전형적으로는, 히드로카르빌기 내에 비-탄화수소 치환기가 존재하지 않을 것이다.
- <18> 본원에서 사용될 때, "중량%"라는 용어는, 명백하게 달리 언급되지 않는 한, 열거된 성분이 전체 조성물의 중량에 대해 나타내는 %를 의미한다.
- <19> 일면, GL-5 및/또는 SAE J2360 성능을 유지하면서, 기어, 예컨대 하이포이드 기어 차축에 향상된 내마모성 및 연료 효율 중 하나 이상을 제공하는 조성물이 제공된다. 상기 조성물은 고온에서 화합물의 분해를 최소화 및/또는 방지하기 위해서 입체 장애를 포함할 수 있는 여러 화합물 및/또는 그 자리에서 그러한 화합물을 형성하는 성분을 함유할 수 있다. 입체 장애는 임의의 형태, 예컨대 히드로카르빌 사슬의 분지로 존재할 수 있다. 예를 들어, 상기 개시한 조성물 내에 베타 분지형 장애 디알킬 산 포스파이트 및/또는 황화 유사 인산 염이 존재할 수 있다. 어떠한 특정 이론에도 제한되지 않으면서, 입체 장애 인-함유 화합물; 입체 장애 황-함유, 인-함유 화합물 및/또는 입체 장애 황-함유, 인-함유 화합물의 염은 선형 및 분지형 포스파이트에 비례하여 윤활제 조성물의 ASTM D5704 (L60) 성능을 향상시킬 수 있다고 여겨진다. 상기 윤활제 조성물은 종이, 강철 또는 탄소 섬유와 같은 어떠한 마찰 재료와도 적합하게 사용할 수 있다.
- <20> 본원에 개시된 조성물은 인-함유 화합물, 예컨대 포스파이트 또는 포스페이트를 함유할 수 있다. 포스파이트 및 포스페이트의 제조 방법은 모두 공지되어 있다. 일면, 포스파이트는 디- 또는 트리-히드로카르빌 포스파이트일 수 있다. 각 히드로카르빌기의 탄소수는 약 1 내지 약 24, 또는 1 내지 약 18, 또는 약 2 내지 약 8 일 수 있다. 각 히드로카르빌기는 독립적으로 알킬, 알케닐, 아릴, 및 그의 혼합물일 수 있다. 히드로카르빌기가 아릴기인 경우, 그의 탄소수는 약 6 이상; 또는 약 6 내지 약 18 이다. 알킬 또는 알케닐기의 예에는 프로필, 부틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 올레일, 리놀레일, 스테아릴 등이 포함된다. 아릴기의 예에는 페닐, 나프틸, 헵틸페놀 등이 포함된다. 일면, 각 히드로카르빌기는 독립적으로 메틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 올레일 또는 페닐, 예를 들어 메틸, 부틸, 올레일 또는 페닐, 추가 예로서 메틸, 부틸, 올레일, 또는 페닐일 수 있다.
- <21> 유용한 포스파이트의 비-제한적 예에는 디부틸 히드로겐 포스포네이트, 디이소부틸 히드로겐 포스포네이트, 디올레일 히드로겐 포스포네이트, 디(C_{14-18}) 히드로겐 포스포네이트, 트리페닐 포스파이트, 디히드로카르빌 포스파이트, 예컨대 화학식 I의 화합물, 및 중합체성 포스파이트, 예컨대 화학식 IV의 화합물이 포함되고, 상기 화학식은 둘 다 아래에 나타낸다.



I 및



IV

<24> [식 중, n 은 약 1 내지 약 5 의 정수이고;

<25> $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^{10}$, 및 R^{11} 은 수소, 시아노, 및 탄소수 약 1 내지 약 30, 예를 들어 약 1 내지 약 20, 추가 예로서 약 1 내지 약 10 의 히드로카르빌기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택될 수 있음]. 일면, n 이 약 5 초파의 정수인 경우, 어떠한 특정 이론에도 제한되지 않으면서, 반복 단위체는 완전히 황화되지는 않을 것으로 여겨진다.

<26> 일면, 화학식 I 의 화합물에서, R^3, R^4, R^5 , 및 R^6 는 수소일 수 있고; R^1 및 R^2 는 메틸일 수 있다. 이 화합물은 통상 네오펜틸 글리콜 포스파이트 (NPGP) 로 지칭되고, Chemical Abstracts Select 에 명칭 CAS # 4090-60-2 (5,5-디메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-온) 으로 등록되어 있다. 일면, 화학식 IV 의 화합물에서, R^1 및 R^2 는 메틸일 수 있고; R^3, R^4, R^5 , 및 R^6 는 수소일 수 있고; R^{10} 및 R^{11} 은 탄소수 약 1 내지 약 6 의 알킬기일 수 있다.

<27> 인-함유 화합물은 또한 인산 에스테르 또는 그의 염, 아인산 또는 무수물 및 불포화 화합물의 반응 생성물, 및 그의 둘 이상의 혼합물 중 하나 이상일 수 있다.

<28> 금속 디티오포스페이트는 금속 베이스를 모노- 또는 디티오아인산일 수 있는 하나 이상의 티오아인산과 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

<29> 아인산 또는 무수물은 아미드, 에스테르, 산, 무수물, 및 에테르를 포함하지만 여기에 한정되지는 않는 불포화 화합물과 반응시킬 수 있다.

<30> 일면, 인-함유 화합물, 예컨대 포스파이트는 화합물의 입체 장애를 증가시키는 다양한 작용기를 함유할 수 있어서, 열분해에 대한 화합물의 저항성을 증가시킨다. 일면, 인-함유 화합물은 히드로카르빌 사슬 내 산소 원자에 대한 베타 위치에서 분지될 수 있다. 이 베타 탄소에서의 분지는 유후제 조성물 내 인-함유 화합물의 열적 안정성을 변화, 예를 들어, 향상시킬 수 있다고 여겨진다.

<31> 또한, 인-함유 화합물은 생성된 화합물의 입체 장애를 증가시키는 성분을 사용하여 제조할 수 있다. 예를 들어 포스파이트를 제조하는데 사용되는 알코올은 예를 들어, 베타-분지형 알코올일 수 있다. 베타-분지형 알코올의 비-제한적 예에는 이소부탄올, 2-에틸헥산올, 네오펜틸 글리콜, 네오펜틸 알코올, 프리스타놀, 및 메틸 이소부틸 카르비놀 (MIBC) 이 포함된다.

<32> 개시된 인-함유 화합물은 황-함유, 인-함유 화합물을 수득하기 위한 출발 물질로 사용될 수 있다. 일면, 황-함유, 인-함유 화합물을 수득하기 위해서 황-함유 화합물을 인-함유 화합물, 예컨대 앞서 설명한 것들, 및 질소-함유 화합물과 혼합, 배합, 및/또는 반응시킬 수 있다. 일면, 인-함유 화합물, 질소-함유 화합물, 및 황-함유 화합물의 반응 생성물을 함유하는 조성물이 고려된다. 황-함유, 인-함유 화합물은 비-황-함유, 인-함유 화합물에 비해 향상된 내마모성을 제공할 수 있다.

<33> 황-함유 화합물은 유리 및/또는 활성 황을 함유하는 임의의 화합물일 수 있다. 황-함유 화합물의 비-제한적 예에는 황화 동물성 또는 식물성 지방 또는 오일, 황화 동물성 또는 식물성 지방산 에스테르, 인의 3 가 또는 5 가 산의 완전 또는 부분 에스테르화 에스테르, 황화 올레핀, 디히드로카르빌 폴리솔파이드, 황화 Diels-Alder 부가물, 황화 디시클로펜타디엔, 지방산 에스테르 및 단일불포화 올레핀의 황화 또는 공-황화 혼합물, 지방산, 지방산 에스테르 및 α -올레핀의 공-황화 배합물, 작용기-치환 디히드로카르빌 폴리솔파이드, 티오-알데히드, 티오-케톤 및 그의 유도체 (예를 들어, 산, 에스테르, 이민, 또는 락톤), 에피티오 화합물, 황-함유 아세탈 유도체, 테르펜 및 비환식 올레핀의 공-황화 배합물, 폴리솔파이드 올레핀 생성물, 및 원소 황이 포함된다.

<34> 일면, 황-함유 화합물은 이소부텐과 같은 올레핀을 황과 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 생성물, 예를 들어, 황화 이소부틸렌 또는 황화 폴리이소부틸렌은 전형적으로 황 함량이 약 10 내지 약 55 중량%, 예를 들어 약 30 내지 약 50 중량% 이다. 광범위한 기타 올레핀 또는 불포화 탄화수소, 예를 들어, 이소부텐 이량체 또는 삼량체를 이러한 황-함유 화합물을 형성하는데 사용할 수 있다.

<35> 또 다른 측면에서, 폴리솔파이드는 화학식: $R^{20}-S_x-R^{21}$ [식 중 R^{20} 및 R^{21} 은 각각의 탄소수가 약 3 내지 약 18 일 수 있는 히드로카르빌기일 수 있고, x 는 약 2 내지 약 8 범위, 예를 들어 약 2 내지 약 5 범위일 수 있고, 추가 예로서 3 일 수 있음] 으로 나타내는 하나 이상의 화합물로 구성된다. 상기 히드로카르빌기는 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 아릴, 또는 아르알킬과 같은 광범위한 유형의 것일 수 있다. 3차 알킬 폴리솔파이드, 예

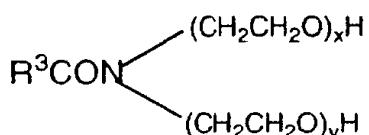
컨대 디-tert-부틸 트리술파이드, 및 디-tert-부틸 트리술파이드를 함유하는 혼합물 (예를 들어, 주로 또는 전적으로 트리, 테트라, 및 펜타술파이드로 구성된 혼합물)을 사용할 수 있다. 기타 유용한 디히드로카르빌 폴리술파이드의 예에는 디아밀 폴리술파이드, 디노닐 폴리술파이드, 디도데실 폴리술파이드, 및 디벤질 폴리술파이드가 포함된다.

<36> 황-함유, 인-함유 화합물을 수득하기 위해서 황-함유 화합물은 인-함유 화합물의 당량 당 적어도 등몰 이상의 양으로 사용할 수 있다. 일면, 약 1 내지 약 1.5 몰 당량의 황-함유 화합물을 사용할 수 있다.

<37> 황-함유 화합물은 또한 최종 윤활제 조성물 내에 최종 윤활제 조성물의 총 중량에 대하여 약 0.5 중량% 내지 약 10 중량%, 예를 들어 약 2 내지 약 6 중량% 범위, 추가의 예로는 약 5 중량%의 양으로 존재할 수 있다.

<38> 앞서 개시한 바와 같이, 질소-함유 화합물이 개시된 조성물 내에 존재할 수 있다. 일면, 황-함유, 인-함유 화합물, 및/또는 그의 유사 염을 수득하기 위해서 질소-함유 화합물을 사용할 수 있다. 게다가, 아래에 개시하는 바와 같이, 또 다른 측면에서, 질소-함유 화합물을 산과 합칠 수 있고, 이때, 산 및 질소-함유 화합물 중 하나 이상은 마찰 조절제이다. 또한, 아래에 개시하는 바와 같이, 추가의 측면에서, 질소-함유 화합물은 분산제일 수 있고 임의로 봉산화 및/또는 포스포릴화될 수 있다.

<39> 질소-함유 화합물은 임의의 질소-함유 화합물, 예컨대 구조식 $R^3CONR^4R^5$ [식 중, R^3 , R^4 및 R^5 는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 약 1 내지 약 30의 히드로카르빌기일 수 있음]의 아미드 또는 구조식



<40>

<41> [식 중, x 와 y 의 합은 약 1 내지 약 50, 예를 들어 약 1 내지 약 20, 추가 예로서 약 1 내지 약 10 일 수 있음]의 에톡실화 아미드일 수 있다. 일면, R^3 , R^4 및 R^5 가 히드로카르빌기인 경우, 이들의 탄소수는 약 1 내지 약 18, 예를 들어 약 1 내지 약 6이다.

<42> R^3 는 수소이고, R^4 및 R^5 는 히드로카르빌기인 경우, 질소-함유 화합물은 디히드로카르빌 포름아미드이다. 본원에서 효용이 있는 디히드로카르빌 포름아미드의 비-제한적 예에는 디메틸포름아미드, 디에틸포름아미드, 디프로필포름아미드, 메틸에틸포름아미드, 디부틸포름아미드, 메틸부틸포름아미드, 에틸부틸포름아미드, 디올레일 포름아미드, 디스테아릴포름아미드, 디데실포름아미드, 디트리데실포름아미드, 테실트리데실포름아미드, 테실올레일포름아미드, 및 트리데실올레일포름아미드 등이 포함된다.

<43> R^3 는 히드로카르빌기이고, R^4 및 R^5 는 둘 다 수소인 경우, 질소-함유 화합물은 1차 히드로카르빌 아미드이다. 1차 히드로카르빌 아미드의 비-제한적 예에는 아세트아미드, 프로피온아미드, 부티르아미드, 발레르아미드, 라우르아미드, 미리스트아미드 및 팔미트아미드가 포함될 수 있다. 일부 상업적인 단순한 지방산 아미드는 Armak Company로부터 입수 가능하다: 코코 지방성 아미드, 옥타데칸아미드, 수소화 탈로우 지방성 아미드, 올레아미드, 및 13-도코센아미드.

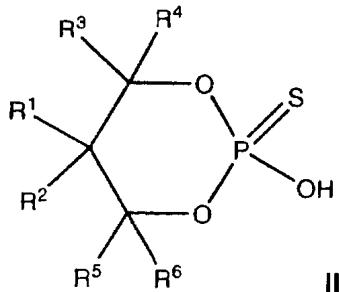
<44> R^3 및 R^4 는 둘 다 히드로카르빌기이고, R^5 는 수소인 경우, 질소-함유 화합물은 N-치환 아미드이다. N-치환 아미드의 비-제한적 예에는 N-메틸아세트아미드, N-에틸아세트아미드, N-메틸발레르아미드, N-프로필라우르아미드, N-메틸올레아미드 및 N-부틸스테아르아미드가 포함될 수 있다.

<45> R^3 , R^4 및 R^5 가 모두 히드로카르빌기인 경우, 질소-함유 화합물은 N,N-이치환 아미드이다. N,N-이치환 아미드의 비-제한적 예에는 N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-N-에틸아세트아미드, N,N-디에틸프로파온아미드, N,N-디부틸발레르아미드, N,N-디에틸스테아르아미드, 및 N,N-디메틸올레아미드가 포함될 수 있다.

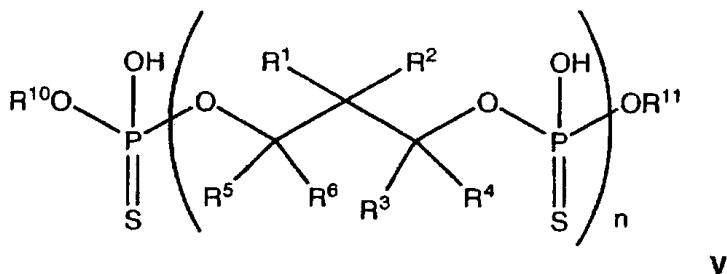
<46> 질소-함유 화합물의 추가적인 비-제한적 예에는 N,N-비스(2-히드록시에틸)도데칸아미드, N,N-비스(2-히드록시에틸) 코코 지방산 아미드, N,N-비스(2-히드록시에틸)올레아미드, N-2-히드록시에틸코크아미드, 및 N-2-히드록시에틸스테아르아미드가 포함된다.

<47>

일면, 황-함유, 인-함유 화합물은 화학식 II 및 V 중 하나 이상일 수 있다:



<48>



<49>

[식 중, n은 약 1 내지 약 5의 정수이고;

<51>

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^{10}$, 및 R^{11} 은 수소, 시아노, 및 탄소수 약 1 내지 약 30, 예를 들어 약 1 내지 약 20, 추가 예로서 약 1 내지 약 10의 히드로카르빌기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택될 수 있음].

<52>

일면, 화학식 II에서, R^1 및 R^2 는 메틸일 수 있고; $\text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5$, 및 R^6 는 수소일 수 있다. 또 다른 측면에서는, 화학식 V에서, R^1 및 R^2 는 메틸일 수 있고; $\text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5$, 및 R^6 는 수소일 수 있고; R^{10} 및 R^{11} 은 탄소수 약 1 내지 약 6의 알킬기일 수 있다.

<53>

개시된 조성물은 황-함유, 인-함유 화합물의 염을 함유할 수 있다. 일면, 상기 염은 (a) 인-함유 화합물, 황-함유 화합물, 및 질소-함유 화합물, 예컨대 아미드를 얻고; (b) 생성된 황-함유, 인-함유 화합물에 추가의 질소-함유 화합물, 예컨대 아민을 제공하여 염을 수득함으로써 제조할 수 있다. 또 다른 측면에서, 상기 염은 인-함유 화합물, 황-함유 화합물, 및 질소-함유 화합물, 예컨대 아민을 제공함으로써 제조할 수 있다.

<54>

황화 네오펜틸 글리콜 포스파이트 및/또는 그의 염은 비-황화 네오펜틸 글리콜 포스파이트에 비하여 향상된 내마모성을 가질 수 있다.

<55>

개시된 방법에는 용매의 사용이 포함될 수 있다. 용매는 반응물 중 하나 이상이 용해되거나 생성물이 용해되는 임의의 비활성 유체 물질일 수 있다. 비-제한적 예에는 벤젠, 툴루엔, 자일렌, n-헥산, 시클로헥산, 나프타, 디에틸 에테르 카르비톨, 디부틸 에테르 디옥산, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 사염화탄소, 클로로포름, 베이스 오일, 예컨대 천연가스 액화(gas-to-liquid) 및 폴리알파올레핀, 및 가공 오일이 포함된다.

<56>

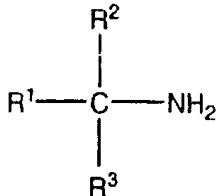
일면, 질소-함유 화합물은 개시된 조성물에 존재하는 임의의 산의 중화를 도울 수 있다. 유용성(oil-soluble) 인 한, 임의의 질소-함유 화합물을 사용할 수 있다. 또한, 질소-함유 화합물의 추가의 비-제한적 예에는 아미드, 아민, 및 피리딘이 포함될 수 있다. 일면, 질소-함유 화합물은 1차, 2차, 또는 3차일 수 있는 아민일 수 있다.

<57>

일면, 히드로카르빌 아민은, 히드로카르빌기 내 탄소수가 약 4 내지 약 30, 예를 들어 히드로카르빌기 내 탄소수가 약 8 내지 약 20인 1차 히드로카르빌 아민일 수 있다. 히드로카르빌기는 포화 또는 불포화될 수 있다. 1차 포화 아민의 대표적인 예는 지방족 1차 지방성 아민으로 공지된 것들이다. 전형적인 지방성 아민에는 알킬 아민, 예컨대 n-헥실아민, n-옥틸아민, n-데실아민, n-도데실아민, n-테트라데실아민, n-펜타데실아민, n-헥사데실아민, n-옥타데실아민(스테아릴 아민) 등이 포함될 수 있다. 이들 1차 아민은 중류 등급 및 공업 등급 둘 다 입수 가능하다. 중류 등급이 더 순수한 반응 생성물을 제공할 수 있지만, 아미드 및 이미드는 공업 등급 아민과의 반응에서 형성될 수 있다. 또한 혼합된 지방성 아민이 적합하다.

<58> 일면, 개시된 화합물의 아민 염은 알킬기 내 탄소수가 약 4 이상인 3차-지방족 1차 아민으로부터 유도된 것일 수 있다. 대부분은, 이들은 알킬기 내 총 탄소수가 약 30 미만인 알킬 아민으로부터 유도될 수 있다.

<59> 통상적으로, 3차 지방족 1차 아민은 하기 화학식으로 나타내는 모노아민이다:



<60>

<61> [식 중, R^1 , R^2 , 및 R^3 는 동일하거나 상이할 수 있고, 탄소수 약 1 내지 약 30의 히드로카르빌기일 수 있음].

이러한 아민은 3차-부틸 아민, 3차-헥실 1차 아민, 1-메틸-1-아미노-시클로헥산, 3차-옥틸 1차 아민, 3차-데실 1차 아민, 3차-도데실 1차 아민, 3차-테트라데실 1차 아민, 3차-헥사데실 1차 아민, 3차-옥타데실 1차 아민, 3차-페트라코사닐 1차 아민, 3차-옥타코사닐 1차 아민으로 예시된다.

<62> 아민의 혼합물 또한 본 개시내용의 목적에 유용할 수 있다. 상기 유형의 아민 혼합물의 실례는 $\text{C}_8\text{-}\text{C}_{16}$ 3차 알킬 1차 아민의 혼합물 및 $\text{C}_{14}\text{-}\text{C}_{24}$ 3차 알킬 1차 아민의 유사 혼합물일 수 있다. 3차 알킬 1차 아민 및 이의 제조 방법은 당업자에게 주지되어 있으므로, 추가의 검토는 불필요하다. 본 개시내용의 목적에 유용한 3차 알킬 1차 아민 및 이의 제조 방법은 미국 특허 제 2,945,749 호에 기재되어 있고, 이는 이와 관련한 교시에 대해서 본원에 참조인용된다.

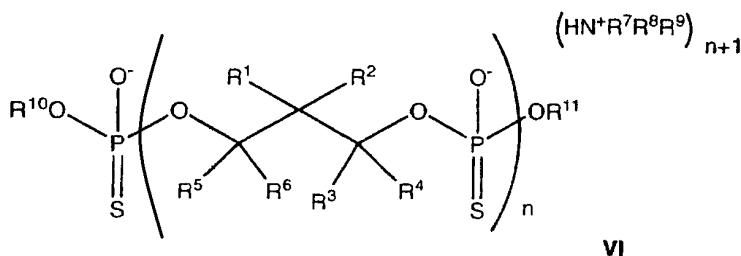
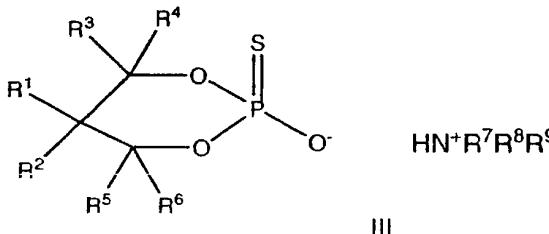
<63> 탄화수소 사슬이 올레핀계 불포화를 포함하는 1차 아민 또한 상당히 유용할 수 있다. 이에 따라, R' 및 R'' 기는 사슬의 길이에 따라 하나 이상의 올레핀계 불포화를 함유할 수 있고, 통상적으로는 10 개의 탄소 원자 당 이중 결합이 1 개 이하이다. 대표적인 아민은 도데세닐아민, 미리스톨레일아민, 팔미톨레일아민, 올레일아민 및 리놀레일아민이다.

<64> 2차 아민에는 지방성 2차 아민을 포함하는 상기 알킬기 중 2 개를 갖는 디알킬아민, 및 또한 R' 는 지방성 아민일 수 있고, R'' 는 저급 알킬기 (탄소수 1 내지 9), 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, 부틸 등일 수 있거나, R'' 가 다른 비-반응성 또는 극성 치환기 (CN, 알킬, 카르브알콕시, 아미드, 에테르, 티오에테르, 할로, 술록시드, 술폰)를 보유한 알킬기일 수 있는 혼합 디알킬아민이 포함된다. 지방성 폴리아민 디아민에는 모노- 또는 디알킬, 대칭 또는 비대칭 에틸렌 디아민, 프로판 디아민 (1,2 또는 1,3), 및 상기의 폴리아민 유사체가 포함될 수 있다. 적합한 지방성 폴리아민에는 N-코코-1,3-디아미노프로판, N-소야알킬트리메틸렌디아민, N-탈로우-1,3-디아미노프로판, 및 N-올레일-1,3-디아미노프로판이 포함된다.

<65> 일면, 질소 함유 화합물은 인-함유 화합물의 당량 당 약 0.05 내지 약 2, 예를 들어 약 1 내지 약 1.5 몰 당량 범위의 양으로 제공될 수 있다.

<66> 황-함유, 인-함유 화합물 및/또는 그의 염은 별개로 형성시킨 다음, 윤활성 또는 기능성 유체 조성물에 첨가할 수 있다. 대안적으로, 인-함유 화합물, 예컨대 개시된 포스파이트를 다른 성분과 배합, 혼합 및/또는 반응시켜 윤활성 또는 기능성 유체 조성물을 형성시킬 때 황-함유, 인-함유 화합물 및/또는 그의 염이 형성될 수 있다.

<67> 황-함유, 인-함유 화합물의 염은 유용성일 수 있는데, 즉, 상기 염의 히드로카르빌 사슬은 생성된 화합물이 제형화된 조성물에 용해되기에 충분한 길이, 예컨대 탄소수 6 이상의 것일 수 있다. 소수성 기의 혼입은 비-극성 매질에서의 용해도 증가를 야기할 수 있다. 황-함유, 인 함유 화합물의 염의 비-제한적 예에는 디이소부틸 티오인산 C_{8-16} 3차 알킬 1차 아민 염, 디-2-에틸헥실-티오인산 C_{8-16} 3차 알킬 1차 아민 염, 및 네오펜틸 글리콜 티오인산 C_{8-16} 3차 알킬 1차 아민 염이 포함된다. 일면, 디티오인산의 염이 고려된다. 또 다른 측면에서, 황-함유, 인-함유 화합물의 염은 하기에 나타낸 화학식 III 및 VI의 화합물 중 하나 이상일 수 있다:



<68>

[식 중, n 은 1 내지 5 의 정수이고;

<70>

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7, \text{R}^8, \text{R}^9, \text{R}^{10}$, 및 R^{11} 은 수소, 시아노, 및 탄소수 약 1 내지 약 30, 예를 들어 약 1 내지 약 20, 추가 예로서 약 1 내지 약 10 의 히드로카르빌기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택됨]. 일면, 화학식 VI 에서, R^1 및 R^2 는 메틸일 수 있고; $\text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$, 및 R^8 은 수소일 수 있고; R^9 은 3차 C_{12-14} 알킬기일 수 있고; R^{10} 및 R^{11} 은 탄소수 약 1 내지 약 6 의 알킬기일 수 있다. 일면, 화학식 III 에서, $\text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$, 및 R^8 은 수소일 수 있고; R^1 및 R^2 는 메틸일 수 있고; R^9 은 3차 C_{12-14} 알킬기일 수 있다.

<71>

일면, 황-함유, 인-함유 화합물의 염은 감소된 고빈도 왕복 리그 (rig) 성능, 모의 사용 차축 효능 시험에서의 온도 감소, 및 모의 트레일러 견인 시험에서의 감소된 온도 중 하나 이상을 제공하는데 필요한 임의의 양으로 윤활제 조성물 내에 존재할 수 있다. 예를 들어, 상기 염은 윤활제 조성물의 총 중량에 대하여 약 0.1 내지 약 10 중량%, 예를 들어, 약 0.3 내지 약 8 중량%, 추가의 예로서 약 0.3 내지 6 중량% 범위의 양으로 존재할 수 있다.

<72>

개시된 조성물은 추가로 산, 및 질소-함유 화합물을 함유할 수 있고, 이때 산 및 질소-함유 화합물 중 하나 이상은 마찰 조절제이다. 마찰 조절제는 탄소수 약 10 내지 약 24 의 화합물을 의미한다. 일면, 상기 조성물은 마찰 조절성 산 및 질소-함유 화합물을 함유할 수 있다. 또 다른 측면에서, 상기 조성물은 산 및 마찰 조절성 질소-함유 화합물을 함유할 수 있다. 추가의 측면에서, 상기 조성물은 마찰 조절성 산 및 마찰 조절성 질소-함유 화합물을 함유할 수 있다.

<73>

개시된 조성물에 사용하기 위한 산은 유기 카르복실산, 유기 아인산, 유기 술폰산, 무기 아인산, 및 그의 혼합물 중 하나 이상일 수 있다. 일면, 유기 카르복실산은 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화일 수 있고, 약 5 내지 약 40, 예를 들어 약 10 내지 약 24 개의 탄소 원자를 함유할 수 있다. 유기 카르복실산은 지방족일 수 있다. 카르복실산의 비-제한적 예에는 옥텐산, 이소스테아르산, 스테아르산, 및 그의 혼합물이 포함된다.

<74>

일면, 산은 유기 아인산, 예컨대 앞서 개시한 것들, 디알킬 아인산, 모노알킬 아인산, 디알킬 디티오아인산, 모노알킬 디티오아인산, 디알킬 티오아인산, 모노알킬 티오아인산, 및 그의 혼합물일 수 있다. 아인산의 비-제한적 예에는 아밀산 포스페이트, 2-에틸헥실산 포스페이트, 디알킬 디티오아인산, 및 그의 혼합물이 포함될 수 있다.

<75>

산은 앞서 개시한 인-함유 화합물과 동일 또는 상이할 수 있다. 게다가, 개시된 조성물에 존재하는 질소-함유 화합물은 황-함유, 인-함유 화합물, 및/또는 그의 유사 염을 만드는데 사용할 수 있는 앞서 개시한 질소-함유 화합물과 동일 또는 상이할 수 있다.

<76>

일면, 산은 2-에틸헥실산 포스페이트 및 아밀산 포스페이트 중 하나 이상일 수 있고, 질소-함유 화합물은 올레일 아민일 수 있다.

- <77> 본원에 개시된 윤활제 조성물은 2 개의 상이한 질소-함유 화합물을 함유할 수 있다. 일면, 상기 화합물은 선형 아민, 예컨대 올레일 아민, 및 분지형 아민, 예컨대 C₁₁₋₁₄ 3차 알킬 1차 아민의 혼합물을 함유할 수 있다.
- 아민은 각각 윤활 조성물 내에 아민의 총 중량% 가 약 0.1 내지 약 5, 추가의 예로서 약 0.3 내지 약 2, 추가의 예로서 약 0.4 내지 약 0.9 중량% 범위가 되게 하는 양으로 존재할 수 있다.
- <78> 본 발명에 따른 제형 조성물에 사용하기에 적합한 베이스 오일은 임의의 합성 오일을 포함할 수 있다. 일면, 베이스 오일은 2005 년 3 월 17 일에 공표한 미국 특허 출원 제 2005/0059563 호에 개시된 폴리알파올레핀을 함유할 수 있다. 또 다른 측면에서, 베이스 오일은 저점도 베이스스톡, 에스테르, 및 점도지수 향상제를 포함하는 베이스 오일 조성물을 함유할 수 있다. 베이스 오일 조성물은 점도지수가 200 이상, 예를 들어 220 이상, 추가의 예로서 240 이상, 추가의 예로서 260 이상, 추가의 예로서 280 이상일 수 있다. 또한, 천연가스 액화 공정에서 유래한 오일 또한 적합하다.
- <79> 베이스 오일은 대량으로 존재할 수 있으며, 이때 "대량" 은 윤활제 조성물의 30 중량% 이상, 예를 들어 약 40 내지 약 80 중량% 를 의미한다.
- <80> 합성 베이스스톡의 비-제한적 예에는 탄화수소 오일 예컨대 중합 및 공중합 올레핀 (예를 들어, 폴리부틸렌, 폴리프로필렌, 프로필렌 이소부틸렌 공중합체 등); 폴리알파올레핀; 알킬벤젠 (예를 들어, 도데실벤젠, 테트라데실벤젠, 디-노닐벤젠, 디-(2-에틸헥실)벤젠 등); 폴리페닐 (예를 들어, 비페닐, 터페닐, 알킬화 폴리페닐 등); 알킬화 디페닐 에테르 및 알킬화 디페닐 술파이드 및 그의 유도체, 유사체 및 동족체 등이 포함된다.
- <81> 말단 히드록실기가 에스테르화, 에테르화 등에 의해 변형된 알킬렌 옥시드 중합체 및 공중합체 및 그의 유도체가 사용할 수 있는 또 다른 부류의 공지된 합성 베이스스톡을 구성한다. 그러한 베이스스톡은 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드의 중합을 통해 제조한 오일, 이를 폴리옥시알킬렌 중합체의 알킬 및 아릴 에테르 (예를 들어, 평균 분자량이 약 1000 인 메틸-폴리이소프로필렌 글리콜 에테르, 분자량이 약 500-1000 인 폴리에틸렌 글리콜의 디페닐 에테르, 분자량이 약 1000-1500 인 폴리프로필렌 글리콜의 디에틸 에테르 등) 또는 그의 모노- 및 폴리카르복실산 에스테르, 예를 들어, 테트라에틸렌 글리콜의 아세트산 에스테르, 혼합 C₃₋₈ 지방산 에스테르, 또는 C₁₃ 옥소산 디에스테르를 예로 들 수 있다.
- <82> 그러므로, 본원에 기재한 조성물을 만드는데 사용할 수 있는 사용되는 베이스 오일은 [American Petroleum Institute (API) Base Oil Interchahgeability Guidelines] 에 명시된 IV 및 V 군의 임의의 베이스 오일로부터 선택할 수 있다. 그러한 베이스 오일 군은 다음과 같다:
- <83> IV 군은 폴리알파올레핀 (PAO) 이고; V 군에는 I, II, III 또는 IV 군에 포함되지 않은 기타 모든 베이스스톡이 포함된다. 베이스스톡으로 사용되는 폴리알파올레핀은 전형적으로는 점도가 100 °C 에서 2 내지 100 cSt, 예를 들어 100 °C 에서 4 내지 8 cSt 범위이다.
- <84> 본원에 사용하기에 적합한 베이스스톡은 종류, 용매 정련, 수소 처리, 올리고머화, 에스테르화, 및 재정련을 포함하지만 여기에 한정되지는 않는 각종 상이한 공정을 사용하여 만들 수 있다.
- <85> 베이스 오일은 Fischer-Tropsch 합성 탄화수소로부터 유래한 오일일 수 있다. Fischer-Tropsch 합성 탄화수소는 Fischer-Tropsch 촉매를 사용하여 H₂ 및 CO 를 함유하는 합성 기체로부터 만들 수 있다. 그러한 탄화수소는 베이스 오일로서 유용하기 위해서는 전형적으로는 추가의 처리를 요한다. 예를 들어, 상기 탄화수소는 미국 특허 제 6,103,099 호 또는 제 6,180,575 호에 개시된 공정을 사용하여 수소화이성질화; 미국 특허 제 4,943,672 호 또는 제 6,096,940 호에 개시된 공정을 사용하는 수소화분해 및 수소화이성질화; 미국 특허 제 5,882,505 호에 개시된 공정을 사용하는 탈합화; 또는 미국 특허 제 6,013,171 호, 제 6,080,301 호, 또는 제 6,165,949 호에 개시된 공정을 사용하는 수소화이성질화 및 탈합화될 수 있다.
- <86> 본원에 상기 개시한 유형의 광물성 또는 합성 비정련, 정련 및 재정련 오일 (뿐만 아니라 이들 중 임의의 둘 이상의 혼합물) 을 베이스 오일에 사용할 수 있다. 비정련 오일은 광물성 또는 합성 공급원으로부터 추가의 정제 처리 없이 직접 수득한 것들이다. 예를 들어, 고열처리 작업으로부터 직접 수득한 혈암 (shale) 오일, 1차 증류로부터 직접 수득한 석유 오일 또는 에스테르화 공정으로부터 직접 수득하며 추가의 처리 없이 사용하는 에스테르 오일이 비정련 오일이다. 정련 오일은, 하나 이상의 특성을 향상시키기 위해서 그들을 하나 이상의 정제 단계로 추가로 처리하는 것을 제외하고는 비정련 오일과 유사하다. 용매 추출, 2차 증류, 산 또는 염기 추출, 여과, 삼출 등과 같은 다수의 정제 기술은 당업자에게 공지되어 있다. 재정련 오일은 이미 운용되고 있는 정련 오일에 정련 오일을 수득하는데 사용되는 것들과 유사한 공정을 적용하여 수득한다. 그

러한 재정련 오일은 또한 재생 또는 재처리 오일로 알려져 있고, 종종 소모된 첨가제, 오염물, 및 오일 분해 생성물을 제거하는데 관련된 기술로 추가로 처리된다.

<87> 본원에 사용하기에 적합한 에스테르에는 1염기성 산과 모노알칸올 또는 폴리올의 에스테르가 포함된다. 적합한 에스테르에는 화학식 RCO_2R^1 (식 중, R은 탄소수가 약 4 내지 약 10인 알킬 라디칼을 포함하고, R^1 은 탄소수 약 4 내지 약 15, 예를 들어, 약 4 내지 약 12, 추가의 예로서 약 4 내지 약 9의 알킬 라디칼을 포함함)의 것들이 포함된다. 이러한 유형의 에스테르의 구체적인 예에는 이소노닐 2-에틸헥사노에이트, 이소옥틸 2-에틸헥사노에이트, 2-에틸헥실 2-에틸헥사노에이트, 이소노닐 헵타노에이트, 이소노닐 이소펜타노에이트, 이소옥틸 헵타노에이트, 이소노닐 펜타노에이트, 이소옥틸 이소펜타노에이트, 이소옥틸 펜타노에이트, 옥틸 펜타노에이트, 노닐 펜타노에이트, 데실 펜타노에이트, 옥틸 헵타노에이트, 노닐 헵타노에이트, 데실 헵타노에이트가 포함된다. 기타 적합한 에스테르는 이소노닐 알코올 및 탄소수 약 8 내지 탄소수 약 10의 산 혼합물의 반응에 의해 형성된 에스테르 혼합물 또는 2-에틸헥실 알코올 및 탄소수 약 8 내지 탄소수 약 10의 산 혼합물의 반응에 의해 형성된 혼합 에스테르를 포함한다.

<88> 디카르복실산 (예를 들어, 프탈산, 숙신산, 알킬 숙신산, 알케닐 숙신산, 말레산, 아젤라산, 수베르산, 세바스산, 푸마르산, 아디프산, 리놀레산 이량체, 말론산, 알킬 말론산, 알케닐 말론산 등)과 각종 알코올 (예를 들어, 부틸 알코올, 헥실 알코올, 도데실 알코올, 2-에틸헥실 알코올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜 모노에테르, 프로필렌 글리콜 등)의 에스테르가 또한 적합하다. 이들 에스테르의 구체적인 예에는 디부틸 아디페이트, 디(2-에틸헥실)세바케이트, 디-n-헥실 푸마레이트, 디옥틸 세바케이트, 디이소옥틸 아젤레이트, 디이소데실 아젤레이트, 디옥틸 프탈레이트, 디데실 프탈레이트, 디에이코실 세바케이트, 리놀레산 이량체의 2-에틸헥실 디에스테르, 세바스산 1 몰과 테트라에틸렌 글리콜 2 몰 및 2-에틸헥산산 2 몰을 반응시켜 형성된 복합 에스테르 등이 포함된다.

<89> 에스테르, 예컨대 하나 이상의 다가 알코올, 예를 들어 장애 폴리올 예컨대 네오펜틸 폴리올, 예를 들어, 네오펜틸 글리콜과 탄소수 5 내지 10의 모노카르복실산을 반응시켜 수득한 것들 또한 본 개시내용에 적합하다. 산은 선형 또는 분지형 지방족 산, 또는 그의 혼합물일 수 있다. 기타 적합한 에스테르는 상기 기재한 산 및 탄소수 1 내지 4, 예를 들어, 탄소수 3 내지 4의 선형 탄화수소로 캡핑된 (capped) 디- 또는 트리-에틸렌 글리콜 또는 디- 또는 트리-프로필렌 글리콜 알코올의 반응에 의해 수득할 수 있다.

<90> 에스테르의 점도는 100 °C에서 약 2 cSt 이하, 예를 들어, 1.5 이하, 추가의 예로서 100 °C에서 약 1 cSt 이하일 수 있다.

<91> 적합한 점도지수 향상제는 고점도 폴리알파올레핀일 수 있다. 고점도 PAO, 예컨대 공지의 PAO 물질은 전형적으로는 알파올레핀의 비교적 저분자량의 수소화 중합제 또는 올리고머를 포함한다. 알파올레핀에는 C_2 내지 약 C_{32} 알파올레핀과 C_8 내지 약 C_{16} 알파올레핀, 예컨대 예로서 1-옥тен, 1-데센, 1-도데센 등이 포함되지만 여기에 한정되지는 않는다. 적합한 폴리알파올레핀에는 폴리프로펜, 폴리이소부텐, 폴리-1-부텐, 폴리-1-헥센 폴리-1-옥тен, 폴리-1-데센, 및 폴리-1-도데센이 포함되는데, C_{14} 내지 C_{18} 범위의 고급 올레핀의 이량체는 저점도 베이스스톡을 제공한다. 단독중합체, 공중합체 및 혼합물이 포함된다.

<92> 적합한 고점도 PAO는 예를 들어, 삼염화알루미늄, 삼불화붕소 또는 삼불화붕소와 물의 복합체, 알코올 예컨대 에탄올, 프로판올 또는 부탄올, 카르복실산 또는 에스테르 예컨대 에틸 아세테이트 또는 에틸 프로피오네이트를 포함하는 Friedel-Crafts 촉매와 같은 중합 촉매의 존재 하에 알파올레핀을 중합시킴으로써 편리하게 만들 수 있다. 예를 들어, 그 개시내용이 본원에 참조로 반영되는 미국 특허 제 4,149,178 호 또는 제 3,382,291 호에 개시된 방법이 편의상 본원에 사용될 수 있다. PAO 합성의 다른 기재는 그 개시내용이 본원에 참조로 반영되는 다음의 미국 특허 제 3,742,082 호 (Brennan); 미국 특허 제 3,769,363 호 (Brennan); 미국 특허 제 3,876,720 호 (Heilman); 미국 특허 제 4,239,930 호 (Allphin); 미국 특허 제 4,367,352 호 (Watts); 미국 특허 제 4,413,156 호 (Watts); 미국 특허 제 4,434,408 호 (Larkin); 미국 특허 제 4,910,355 호 (Shubkin); 미국 특허 제 4,956,122 호 (Watts); 및 미국 특허 제 5,068,487 호 (Theriot)에 나와 있다.

<93> 적합한 고점도 PAO는 환원 크롬 촉매와 알파올레핀의 작용에 의해 제조할 수 있고, 그러한 PAO는 그 개시내용이 본원에 참조로 반영되는 미국 특허 제 4,827,073 호 (Wu); 미국 특허 제 4,827,064 호 (Wu); 미국 특허 제 4,967,032 호 (Ho 등); 미국 특허 제 4,926,004 호 (Pelrine 등); 및 미국 특허 제 4,914,254 호 (Pelrine)에 기재되어 있다. C_{14} 내지 C_{18} 올레핀의 이량체는 그 개시내용이 본원에 참조로 반영되는 미국 특허 제

4,218,330 호에 기재되어 있다.

<94> 적합한 고점도 PAO 는 점도가 100 °C 에서 약 40 cSt 이상이고 100 °C 에서 약 1,000 cSt 이하인 PAO 를 포함할 수 있다. 또 다른 예로서, 100 °C 에서 100 cSt 이상이고 100 °C 에서 약 300 cSt 이하이다. 추가의 예로서, 100 °C 에서 약 100 cSt 이상이고 100 °C 에서 약 200 cSt 이하이다. 더욱 추가의 예로서, 100 °C 에서 약 150 cSt 이상이고 약 200 cSt 이하이다.

<95> IV 군 베이스스톡, 즉 폴리알파오레핀 (PAO) 에는 알파-올레핀의 수소화 올리고머가 포함되고, 올리고머화의 가장 중요한 방법은 유리 라디칼 공정, Ziegler 촉매작용, 및 양이온성 Friedel-Crafts 촉매작용이다.

<96> 상기 조성물은 임의로 봉소-함유 화합물을 추가로 함유할 수 있다. 봉소-함유 화합물은 조성물 내에 약 5 ppm 내지 약 500 ppm, 예를 들어 약 11 ppm 내지 약 100 ppm 범위의 양으로 존재할 수 있다. 봉소 화합물의 사용량은 혼합물 내의 염기성 질소 및/또는 히드록실 물 당 약 0.001 몰 내지 약 1 몰 범위이다.

<97> 봉소-함유 화합물은 무기 또는 유기 화합물일 수 있다. 무기 화합물에는 봉소산, 무수물, 옥시드 및 할라이드가 포함된다. 유기 봉소 화합물에는 봉소 아미드 및 에스테르가 포함된다. 글리세롤의 봉산화 아실화 아민 및 봉산화 분산체, 봉산화 에폭시드 및 봉산화 지방산 에스테르가 또한 포함된다.

<98> 유용한 봉소-함유 화합물에는 산화봉소, 산화봉소 수화물, 삼산화봉소, 삼불화봉소, 삼브롬화봉소, 삼염화봉소, 봉소산 예컨대 보론산 (즉, 알킬-B(OH)₂ 또는 아릴-B(OH)₂), 봉산 (즉, H₃BO₃), 사봉산 (즉, H₂B₄O₇), 메타봉산 (즉, HBO₂), 봉소 무수물, 봉소 아미드 및 그와 같은 봉소산의 각종 에스테르가 포함된다. 봉소 트리할라이드와 에스테르, 유기산, 무기산, 또는 탄화수소의 복합체를 사용할 수 있다. 그러한 복합체의 예에는 삼불화봉소-트리에틸 에스테르, 삼불화봉소-인산, 삼염화봉소-클로로아세트산, 삼브롬화봉소-디옥산, 및 삼불화봉소 메틸 에틸 에테르가 포함된다.

<99> 보론산의 구체적인 예에는 메틸 보론산, 페닐 보론산, 시클로헥실 보론산, p-헵틸페닐 보론산 및 도데실 보론산이 포함된다. 적합한 봉소-함유 화합물에는, 예를 들어, 봉소 산화물 예컨대 산화봉소, 산화봉소 수화물, 및 삼산화봉소가 포함된다.

<100> 봉소산 에스테르에는 봉산과, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 시클로헥산올, 시클로펜탄올, 1-옥탄올, 2-옥탄올, 도데칸올, 베헤닐 알코올, 올레일 알코올, 스테아릴 알코올, 벤질 알코올, 2-부틸 시클로헥산올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 트리메틸렌 글리콜, 1,3-부탄디올, 2,4-헥산디올, 1,2-시클로헥산디올, 1,3-옥탄디올, 글리세롤, 펜타에리트리톨 디에틸렌 글리콜, 카르비톨, 셀로솔브, 트리에틸렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 폐놀, 나프톨, p-부틸페놀, o,p-디헵틸페놀, n-시클로헥실페놀, 2,2-비스-(p-히드록시페닐)-프로판, 폴리이소부텐 (분자량 1500)-치환 폐놀, 에틸렌 클로로히드린, o-클로로페놀, m-니트로페놀, 6-브로모옥탄올, 및 7-케토-데칸올과 같은 알코올 또는 폐놀의 모노-, 디-, 및 트리-유기 에스테르가 포함된다. 저급 알코올, 1,2-글리콜, 및 1,3-글리콜, 즉 탄소수 약 8 미만인 것들이 봉산 에스테르 제조에 유용할 수 있다.

<101> 일면, 봉소-함유 화합물은 앞서 개시한 질소-함유 화합물을 포함하지만 여기에 한정되지는 않는 봉산화 질소-함유 화합물일 수 있다. 일면, 봉산화 질소-함유 화합물은 분산제일 수 있다.

<102> 또 다른 측면에서, 봉소-함유 화합물은 앞서 개시한 인-함유 화합물을 포함하지만 여기에 한정되지는 않는 봉산화 인-함유 화합물일 수 있다. 일면, 봉산화 인-함유 화합물은 분산제일 수 있다. 인 화합물의 사용량은 반응 혼합물 내의 염기성 질소 및 유리 히드록실 물 당 약 0.001 몰 내지 1 몰 범위이며, 이의 절반까지는 보조 질소 화합물로 이루어질 수 있다.

<103> 인-함유 분산제는 문자 내에 염기성 질소 및/또는 하나 이상의 히드록실기를 갖는 하나 이상의 유용성 무회 (ashless) 분산제를 함유할 수 있다. 적합한 분산제에는 알케닐 숙신이미드, 알케닐 숙신산 에스테르, 알케닐 숙신산 에스테르-아미드, 만니히 염기, 히드로카르보리 폴리아민, 또는 중합체성 폴리아민이 포함된다.

<104> 숙신기가 탄소수 30 이상의 히드로카르빌 치환기를 함유하는 알케닐 숙신이미드가 예를 들어 미국 특허 제 3,172,892 호; 제 3,202,678 호; 제 3,216,936 호; 제 3,219,666 호; 제 3,254,025 호; 제 3,272,746 호; 및 제 4,234,435 호에 기재되어 있다. 알케닐 숙신이미드는 알케닐 숙신산 무수물, 산, 산-에스테르, 산 할라이드, 또는 저급 알킬 에스테르를 하나 이상의 1차 아미노기를 함유하는 폴리아민과 함께 가열하는 것과 같은 통상의 방법으로 형성할 수 있다. 알케닐 숙신산 무수물은 올레핀 및 말레산 무수물의 혼합물을, 예를 들어, 약 180-220 °C 까지 가열시켜 손쉽게 만들 수 있다. 올레핀은 저급 모노-올레핀, 예컨대 에틸렌, 프

로필렌, 1-부텐, 이소부텐 등의 중합체 또는 공중합체 및 그의 혼합물일 수 있다. 알케닐기의 예시적 공급 원은 겔 침투 크로마토그래피 (GPC) 수평균 분자량이 10,000 또는 그 이상까지인, 예를 들어 약 500 내지 약 2,500 범위, 추가의 예로서 약 800 내지 약 1,500 범위인 폴리이소부텐이다. 일면, 폴리이소부틸렌은 분자량이 약 700 내지 약 5000 범위일 수 있다. 폴리이소부틸렌 숙신산 무수물을 대 아민의 비는 약 1.4 내지 약 3, 추가의 예로서 약 1.8 내지 약 2.2 범위일 수 있다.

<105> 일면, 캡핑제를 첨가할 수 있다. 예를 들어, 염기성 질소에 대하여 캡핑제로서 작용하도록 추가량의 말레산 무수물을 첨가하여 염기성 질소를 비-염기성 종으로 환원시킬 수 있다.

<106> 본원에서 사용될 때 "숙신이미드"라는 용어는 하나 이상의 폴리아민 반응물 및 탄화수소-치환 숙신산 또는 무수물 (또는 유사 숙신산 아실화제) 사이의 반응으로부터 완성된 반응 생성물을 포함하는 것을 의미하고, 그 생성물이 1차 아미노기 및 무수물 부분의 반응으로부터 생긴 유형의 이미드 결합에 더하여 아미드, 아미딘, 및/또는 염 결합을 가질 수 있는 화합물을 포함하고자 한다.

<107> 분산제는 예를 들어 미국 특허 제 3,184,411 호; 제 3,342,735 호; 제 3,403,102 호; 제 3,502,607 호; 제 3,511,780 호; 제 3,513,093 호; 제 3,513,093 호; 제 4,615,826 호; 제 4,648,980 호; 제 4,857,214 호 및 제 5,198,133 호에 기재되어 있는 절차에 의해 포스포릴화될 수 있다.

<108> 상기 기재한 각종 무회 분산제의 봉산화 방법은 미국 특허 제 3,087,936 호; 제 3,254,025 호; 제 3,281,428 호; 제 3,282,955 호; 제 2,284,409 호; 제 2,284,410 호; 제 3,338,832 호; 제 3,344,069 호; 제 3,533,945 호; 제 3,658,836 호; 제 3,703,536 호; 제 3,718,663 호; 제 4,455,243 호; 및 제 4,652,387 호에 기재되어 있다.

<109> 상기에 언급한 것들과 같은 무회 분산제의 포스포릴화 및 봉산화 절차는 미국 특허 제 4,857,214 호 및 제 5,198,133 호에 나와 있다.

<110> 윤활제 조성물은 2 개의 상이한 질소-함유 분산제, 예컨대 숙신이미드 분산제, 및 봉산화 숙신이미드 분산제를 함유할 수 있다.

<111> 임의로, 기타 성분이 윤활제 조성물 또는 첨가제 조성물에 존재할 수 있다. 기타 성분의 비-제한적 예에는 희석제, 소포제, 유화방해제, 구리 부식 저해제, 항산화제, 극압제, 내마모제, 씰 팽윤제, 유동점 강하제, 녹 저해제 및 마찰 조절제가 포함된다.

<112> 또한, 자동차 기어, 고정 기어박스 (산업용 기어 포함), 및/또는 차축과 같은 기계를 개시된 윤활 조성물로 윤활시키는 방법이 본원에 개시되어 있다. 추가의 측면에서, 자동차 기어, 고정 기어박스 (산업용 기어 포함), 및/또는 차축과 같은 기계 내에 개시된 윤활 조성물을 넣는 것을 포함하는, 자동차 기어, 고정 기어박스 (산업용 기어 포함), 및/또는 차축과 같은 기계에서의 내마모 보호성 및 연료 효율 중 하나 이상을 향상시키는 방법이 개시되어 있다. 루브라이팅시킨 (lubrited) 그리고 루브라이팅시키지 않은 기어 세트로 ASTM D6121, 예를 들어 약 16 시간 이상 동안 약 325 °F 이상, 및/또는 ASTM D5704 를 통과하는 방법 및/또는 기어 및/또는 차축을 개시된 윤활 조성물로 윤활시키는 것을 포함하는 GL-5 및/또는 SAE J2360 성능을 유지하는 방법이 또한 개시되어 있다.

실시예

<114> 표 1에 나타낸 바에 따라 윤활제 조성물을 제형화하였다:

표 1

성분	중량%
화학식 III 의 화합물	0.20-1
베이스 오일 + 에스테르	40-90
고점도 PAO VII	10-40
EP/AW 제(들)	4-6
유동점 강하제(들)	2.5-5
분산제(들)	0.5-4
아민 녹 저해제(들)	1-2
소포제(들)	0.1-2

유화 방해제(들)	0-0.5
부식 저해제(들)	0.1-1
항산화제(들)	0-5

<116> 표 2에 나타낸 바에 따라 비교 윤활제 조성물을 제형화하였다:

표 2

성분	중량%
화학식 III 의 화합물	0.20-1
베이스 오일	40-90
에틸렌, 프로필렌 올레핀 공중합체 VII	0-20
씰 팽윤제(들)	0-10
EO/AW 제(들)	4-6
유동점 강하제(들)	2.5-5
분산제(들)	0.5-4
아민 녹 저해제(들)	1-2
소포제(들)	0.1-2
유화 방해제(들)	0-0.5
부식 저해제(들)	0.1-1

<118> 표 1의 윤활제 조성물 및 표 2의 비교 윤활제 조성물에 기업 평균 연비 (Corporate Average Fuel Economy: "CAFE") 시험을 행하였다. 이 시험은 다양한 하중/속도 단계에서 (총 출력 토크 × 출력 속도)/(입력 토크 × 입력 속도)로 계산한 차축의 효율을 측정하고, 기준 유체와 비교한다. 더 효율적인 (즉, 시험 결과 값이 더 큰) 차축일수록 차에 대한 전체 연비가 더 양호해진다. 차축 효율 시험의 결과는 CAFE 시험을 보여준다. 다양한 하중 단계에 대한 조건을 표 3에 나타낸다. 단계 A에서 E는 시내 주행 사이클을 나타내는 반면 단계 F는 고속도로 주행 사이클을 나타낸다. 기준 유체는 General Motors 경차용 완전-합성 SAE 75W-90 차축 윤활제 (GM Part # 9986115) 였다.

표 3

단계	피니언 (pinion) 속도, rpm	피니언 토크, N·m	동력, kW	피니언 토크, lb-ft	동력, hp
워밍업	1500	67.0	10.5	49.4	14.1
A	750	13.6	1.1	10.0	1.4
B	1250	13.6	1.8	10.0	2.4
C	1000	33.9	3.5	25.0	4.8
D	1580	33.9	5.6	25.0	7.5
E	1000	54.2	5.7	40.0	7.6
F	2560	61.0	16.4	45.0	21.9

<120> 차축 효율 시험의 결과를 표 4에 나타낸다. 표 1 및 표 2의 윤활제 조성물이 기준 유체보다 더 양호한 차축 효율을 제공하였다. 표 1의 윤활제 조성물이 차축 효율 시험에서 최고의 전체 결과를 제공한다.

표 4

여러 하중/속도 단계에서의 평균 차축 효율						
기어 오일	단계 A	단계 B	단계 C	단계 D	단계 E	단계 F
표 1 조성물	86.13	84.50	93.24	93.06	95.09	95.41
표 2 조성물	85.31	83.72	92.78	92.78	94.86	95.23
기준 유체	82.16	80.45	91.33	91.63	94.02	94.89

<122> 본 명세서 및 첨부된 청구항의 목적을 위해서, 달리 지시하지 않는 한, 명세서 및 청구항에 사용되는 양, 백분율 또는 비율을 표현하는 모든 수치, 및 기타 수치는, 모든 사례에서 "약"이라는 용어에 의해 조절되는 것으로 이해될 것이다. 따라서, 반대로 지시하지 않는 한, 하기 명세서 및 첨부된 청구항에 나오는 수치적 변수는 본 개시내용에서 수득하고자 하는 원하는 성질에 따라 달라질 수 있는 근사치이다. 얼마간이라도, 그리고 균등론의 적용을 특허청구범위의 범주로 제한하려는 시도로서가 아니라, 각 수치적 변수는 적어도 기록된 유효숫자의 수에 비추어서 통상적인 어림수 기법을 적용하여 해석되어야 한다.

<123> 본 명세서 및 첨부된 청구항에서 사용될 때 단수형은, 명백하고 명확하게 하나의 지시 대상으로 제한하지 않는 한, 복수의 지시대상을 포함함에 주의한다. 따라서, 예를 들어, "항산화제"에 대한 언급에는 둘 이상의 상이한 항산화제가 포함된다. 본원에 사용될 때, "포함한다"라는 용어 및 그의 문법적 변형문은, 목록에서의 항목 열거가, 열거된 항목을 대체하거나 이에 추가될 수 있는 다른 유사 항목을 배제하지 않도록, 비-제한적인 것으로 의도된다.

<124> 특정한 구현예를 기재하였지만, 현재 예상되지 않거나 예상될 수 없는 대안, 변경, 변형, 개선, 및 실질적 등가물이 출원인 또는 당업자에게 제기될 수 있다. 따라서, 출원할 때 및 보정할 수 있을 때의 첨부된 청구항에는 이러한 모든 대안, 변경, 변형, 개선 및 실질적 등가물을 포함시키고자 한다.

발명의 효과

<125> 본 발명에 따르면, 저온 및 고온 그리고 가변 하중 조건에서, 향상된 내마모성, 열적 안정성, 산화 안정성 및 연료 효율 중 하나 이상을 제공할 수 있는, 에스테르; 점도지수 향상제; 및 하나 이상의 입체 장애 황-함유, 인-함유 화합물, 및 그의 염을 함유하는 윤활 조성물을 수득할 수 있다.