



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년11월23일

(11) 등록번호 10-1679093

(24) 등록일자 2016년11월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C10M 129/76 (2006.01) C10M 133/16 (2006.01)

C10M 141/08 (2006.01) C10M 141/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7015289

(22) 출원일자(국제) 2009년12월08일

심사청구일자 2014년12월02일

(85) 번역문제출일자 2011년07월01일

(65) 공개번호 10-2011-0106865

(43) 공개일자 2011년09월29일

(86) 국제출원번호 PCT/US2009/067091

(87) 국제공개번호 WO 2010/077630

국제공개일자 2010년07월08일

(30) 우선권주장

61/120,932 2008년12월09일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

US20080274921 A1\*

WO2008147704 A1\*

KR1020010023534 A

KR1020080009753 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문현

(73) 특허권자

더루우브리콜코오포레이션

미합중국오하이오주44092-2298위클리프시레이크랜드부울러바드29400

(72) 발명자

바틀리, 스튜어트, 엘.

미국 오하이오 44092-2298 위클리프 레이크랜드부울러바드 29400

베이커, 마크, 알.

미국 오하이오 44092-2298 위클리프 레이크랜드부울러바드 29400

바수, 서브하미타

미국 오하이오 44092-2298 위클리프 레이크랜드부울러바드 29400

(74) 대리인

차윤근

전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 박종훈

(54) 발명의 명칭 하이드록시-카르복시산으로부터 유도된 화합물을 함유하는 윤활 조성물

**(57) 요 약**

본 발명은 (a) 하이드록시-카르복시산으로부터 유도된 화합물 및 (b) 윤활 점도의 오일을 함유하는 윤활 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 차동제한장치(limited slip differential)를 윤활처리하기 위한 윤활 조성물의 용도를 제공한다.

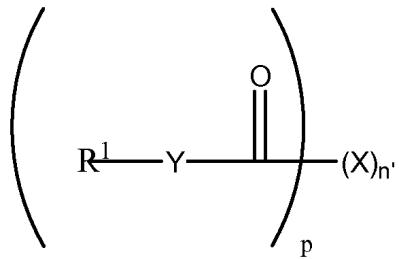
## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- (a) 하기 화학식 (1a)로 표시되는 하이드록시-카르복시산의 유도체, 및  
 (b) 윤활 점도의 오일  
 을 함유하는 윤활 조성물을 차동제한장치에 공급하는 단계  
 를 포함하는, 차동제한장치(a limited slip differential)의 윤활 처리 방법:

화학식 (1a)



[상기 식에서,

$n'$ 은 1 내지 10이며;

$p$ 는 1 내지 5이고;

$Y$ 는 2개의  $Y$ 기가 함께 취하여 형성되는 이미드 기이고, 2개의  $>C=O$  기 사이에  $R^1-N<$  기를 형성시켜며;

$X$ 는 독립적으로 화학식 (1a)의 원자가를 충족시키는  $-CH_2-$ ,  $>CHR^4$ ,  $>CR^4R^5$ ,  $>CHOR^6$ ,  $>C(OH)CO_2R^6$ ,  $>C(CO_2R^6)_2$ ,  $-CH_3$ ,  $-CH_2R^4$  또는  $CHR^4R^5$ ,  $-CH_2OR^6$ ,  $-CH(CO_2R^6)_2$ ,  $\equiv C-R^6$ (여기서,  $\equiv$ 은 3 원자가와 같다) 또는 이의 혼합물이고 (일반적으로, 화학식 (1a)의 화합물은 하이드록시-함유성인 적어도 하나의  $X$ 를 보유한다(즉,  $>CHOR^6$ , 여기서  $R^6$ 은 수소이다));

$R^1$ 는 독립적으로, 보통 탄소 원자 1 내지 150개, 또는 4 내지 30개, 또는 8 내지 15개를 함유하는 탄화수소 기이고;

$R^4$  및  $R^5$ 는 독립적으로 케토-함유 기, 에스테르 기 또는 탄화수소 기, 또는  $-OR^6$ , 또는  $-CO_2R^6$ , 또는  $-OH$ 이며;

$R^6$ 은 독립적으로 수소 또는 탄화수소 기로서, 일반적으로 탄소 원자 1 내지 150개, 4 내지 30개 또는 8 내지 15개를 함유하는 기이다].

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 하이드록시-카르복시산의 유도체가 하이드록시-폴리카르복시산의 유도체인 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 하이드록시-카르복시산이 모노하이드록시 모노카르복시산을 포함하는 방법.

#### 청구항 4

제2항에 있어서, 하이드록시-폴리카르복시산의 유도체가 하이드록시-카르복시산 이미드, 하이드록시-카르복시산 디이미드, 하이드록시-카르복시산 에스테르-이미드 및 하이드록시-카르복시산 이미드-아미드로 이루어진 그룹

중에서 선택되는 방법.

#### 청구항 5

제2항에 있어서, 하이드록시-폴리카르복시산의 유도체가 하이드록시-카르복시산 이미드 및 하이드록시-카르복시산 디이미드로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 방법.

#### 청구항 6

제2항에 있어서, 하이드록시-폴리카르복시산의 유도체가 타르타르산의 유도체, 구연산의 이미드 유도체 또는 이의 혼합물인 방법.

#### 청구항 7

제2항에 있어서, 하이드록시-폴리카르복시산의 유도체가 타르타르산의 이미드 유도체, 구연산의 이미드 유도체 또는 이의 혼합물인 방법.

#### 청구항 8

제2항에 있어서, 하이드록시-폴리카르복시산의 유도체가 타르타르산의 이미드 유도체 또는 이의 혼합물인 방법.

#### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 하이드록시-카르복시산의 유도체가 윤활 조성물의 0.1 wt% 내지 5 wt%의 양으로 존재하는 방법.

#### 청구항 10

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 추가로 황-함유 화합물을 함유하는 방법.

#### 청구항 11

제10항에 있어서, 황-함유 화합물이 디머캡토티아디아졸 또는 유도체, 또는 이의 혼합물인 방법.

#### 청구항 12

제10항에 있어서, 황-함유 화합물이 폴리설파이드 또는 가황 올레핀인 방법.

#### 청구항 13

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 윤활 조성물이 추가로 인-함유 화합물을 함유하고, 상기 인 함유 화합물이 인산 에스테르의 아민 염인 방법.

#### 청구항 14

제13항에 있어서, 인산 에스테르의 아민 염이 (i) 하이드록시-치환된 인산의 디-에스테르, 또는 (ii) 인산화된 하이드록시-치환된 인산의 디- 또는 트리-에스테르 중 어느 하나의 아민 염인 방법.

#### 청구항 15

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 윤활 조성물이 추가로 봉소-함유 화합물을 함유하고, 상기 봉소-함유 화합물이 봉산화된 분산제, 봉산 에스테르 또는 봉산화된 인지질인 방법.

#### 청구항 16

제9항에 있어서, 하이드록시-카르복시산의 유도체가 윤활 조성물의 0.2 wt% 내지 3 wt%의 양으로 존재하는 방법.

#### 청구항 17

제3항에 있어서, 모노하이드록시 모노카르복시산이 글리콜산을 포함하는 방법.

**청구항 18**

제1항에 있어서, 하이드록시-카르복시산의 유도체가 아미드인 방법.

**청구항 19**

제9항에 있어서, 하이드록시-카르복시산의 유도체가 윤활 조성물의 0.2 wt% 초과 내지 3 wt%의 양으로 존재하는 방법.

**청구항 20**

삭제

**청구항 21**

삭제

**청구항 22**

삭제

**발명의 설명****기술 분야**

[0001]

본 발명은 (a) 하이드록시-카르복시산으로부터 유도된 화합물 및 (b) 윤활 점도의 오일을 함유하는 윤활 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 차동제한장치(limited slip differential)를 윤활처리하는 윤활 조성물의 용도를 제공한다.

**배경 기술**

[0002]

차량의 차동제한장치는 일반적으로 습식 다판 클러치를 이용하며, 즉 클러치 판이 윤활제에 침지되어 있다. 차동제한장치는 일반적으로 회전 속도에 상관없이 2개의 구동 바퀴에 균일하게 구동 토크를 분배하는 베벨 기어 또는 스퍼 기어 유성 장치를 보유한다. 이것은 구동 바퀴가 코너링 동안 다른 회전 속도에도 불구하고 바퀴와 노면 사이에 미끄러짐 없이 회전할 수 있도록 한다. 미끄러짐이 조절될 수 있도록, 마찰 성능을 향상시킬 수 있는 화합물, 분산제 및 황- 및/또는 인-함유 극압제를 함유하는 윤활제가 사용될 수 있다. 이러한 종류의 윤활제의 예는 미국 특허 4,308,154; 5,547,586; 4,180,466; 3,825,495; 및 유럽 특허 출원 0 399 764 A1에 개시되어 있다.

[0003]

(i) 침전물 조절(미국 특허 3,284,409) 및 (ii) 마모 성능에 적합한 화합물을 함유하는 윤활제는 국제출원 WO 96/037585, 미국 특허출원 2002/0119895 및 미국 특허 5,487,838에 기술되어 있다.

**발명의 내용****해결하려는 과제**

[0004]

본 발명의 발명자들은 여기에 개시된 윤활 조성물 및 방법이 (i) 윤활제 열안정성, (ii) 윤활제 산화 안정성, (iii) 높은 정적 마찰 계수, (iv) 연비, (v) 침전물 조절, (vi) 씰(seal) 용화성, (vii) 청정도 및 (viii) 종종 딱딱 소리(특히, 가속 코너링 조작 중에, 일반적으로 낮은 빈도의 "으르렁거리는 소리(growl)" 및 "끙끙거리는 소리(groan)"라고 불리는 비정상적 소음)로 분명해지는 소음, 진동 및 하쉬니스(harshness)(NVH)의 낮은 경향 중 적어도 하나를 허용 수준으로 제공할 수 있다는 것을 발견했다. 또한, 본 발명자들은 예상치않게 여기에 개시된 윤활제 조성물 및 방법이 하나 이상의 상이한 판 재료를 보유한 차동제한장치에 적합할 수 있다는 것도 발견했다. 예를 들어, 판 재료는 강철, 종이, 세라믹, 탄소 섬유 및 세라믹 상의 강철, 종이 중의 탄소 섬유 또는 종이 상의 강철과 같이 혼합 판 종류를 이용하는 시스템일 수 있다.

**과제의 해결 수단**

[0005]

한 양태로, 본 발명은 (a) 하이드록시-카르복시산의 유도체(또는 하이드록시-카르복시산으로부터 유도된 화합물) 및 (b) 윤활 점도의 오일을 함유하는 윤활 조성물을 차동제한장치에 공급하는 것을 포함하여 차동제한

장치를 윤활처리하는 방법을 제공한다.

[0006] 한 양태로, 본 발명은 (i) 윤활제 열 안정성, (ii) 윤활제 산화 안정성, (iii) 마찰 계수, (iv) 연비, (v) 침전 물 조절, (vi) 셀(seal) 용화성, 및 (vii) 딱딱 소리(비정상적 소음) 중 적어도 하나를 허용 수준으로 제공하기 위해 차동제한장치에 사용되는, (a) 하이드록시-카르복시산의 유도체(또는 하이드록시-카르복시산으로부터 유도된 화합물) 및 (b) 윤활 점도의 오일을 함유하는 윤활 조성물의 용도를 제공한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0007] 본 발명은 앞에서 개시한 바와 같은 윤활 조성물 및 방법을 제공한다.

#### 하이드록시-카르복시산으로부터 유도된 화합물

[0009] 본 발명의 윤활 조성물은 하이드록시-카르복시산의 유도체(또는 하이드록시-카르복시산으로부터 유도된 화합물), 또는 이의 혼합물을 포함한다. 여기에 사용된, "의 유도체"란 표현은 문자적으로 표시된 하이드록시-카르복시산"으로부터 유도되는" 물질뿐 아니라 잠재적으로 하이드록시-카르복시산"으로부터 유도될 수 있는 물질을 포함하는 것을 의미하는 것으로, 이들이 실제 표시된 산을 출발 물질로서 사용해 제조된 것인지의 여부에는 상관없다. 하이드록시-카르복시산의 유도체로는, 산 기 및/또는 알콜 기의 반응에 의해 제조되거나 제조될 수 있는 물질을 포함하며, 예컨대 에스테르, 아미드 및 이미드와 이러한 여러 작용기들의 혼합물을 포함한다.

[0010] 하이드록시-카르복시산은 모노하이드록시 모노카르복시산, 모노하이드록시 폴리카르복시산 및 폴리하이드록시 폴리카르복시산을 포함한다. 또한, 하이드록시 폴리카르복시산은 구연산과 같은 모노하이드록시 폴리카르복시산 또는 타르타르산과 같은 폴리하이드록시 폴리카르복시산일 수 있다. 하이드록시-카르복시산의 유도체(또는 하이드록시-카르복시산으로부터 유도된 화합물)은 하이드록시-카르복시산의 아미드, 에스테르 또는 이미드 유도체, 또는 이의 혼합물을 포함한다. 일반적으로, 하이드록시-카르복시산의 유도체는 타르타르산과 같은 하이드록시-폴리카르복시산의 유도체일 수 있다.

[0011] 한 양태에서, 하이드록시-카르복시산의 아미드, 에스테르 또는 이미드 유도체는 하이드록시-카르복시산 디에스테르, 하이드록시-카르복시산 디아미드, 하이드록시-카르복시산 모노이미드, 하이드록시-카르복시산 디이미드, 하이드록시-카르복시산 에스테르-아미드, 하이드록시-카르복시산 에스테르-이미드, 및 하이드록시-카르복시산 이미드-아미드 중 적어도 하나일 수 있다. 한 양태에서, 하이드록시-카르복시산의 아미드, 에스테르 또는 이미드 유도체는 하이드록시-카르복시산 디에스테르, 하이드록시-카르복시산 디아미드 및 하이드록시-카르복시산 에스테르-아미드로 이루어진 그룹 중 적어도 하나일 수 있다.

[0012] 적당한 하이드록시-카르복시산의 예로는 구연산, 타르타르산, 젖산, 글리콜산, 하이드록시-프로피온산, 하이드록시글루타르산 및 이의 혼합물을 포함한다. 한 양태에서, 하이드록시-카르복시산의 아미드, 에스테르 또는 이미드 유도체는 타르타르산, 구연산, 하이드록시-석신산, 디하이드록시 모노-산, 모노-하이드록시 디산, 또는 이의 혼합물로부터 유도될 수 있다. 한 양태에서, 하이드록시-카르복시산의 아미드, 에스테르 또는 이미드 유도체는 타르타르산 또는 구연산의 유도체(또는 이로부터 유도된 화합물)를 포함한다. 한 양태에서, 하이드록시-카르복시산의 아미드, 에스테르 또는 이미드 유도체는 타르타르산으로부터 유도된 화합물을 포함한다.

[0013] 하이드록시-카르복시산의 유도체는 하이드록시-카르복시산 디에스테르, 하이드록시-카르복시산 디아미드, 하이드록시-카르복시산 이미드, 하이드록시-카르복시산 디이미드, 하이드록시-카르복시산 에스테르-아미드, 하이드록시-카르복시산 에스테르-이미드 및 하이드록시-카르복시산 이미드-아미드로 이루어진 그룹 중에서 선택될 수 있다.

[0014] 하이드록시-카르복시산의 유도체는 하이드록시-카르복시산 이미드, 하이드록시-카르복시산 디이미드, 하이드록시-카르복시산 에스테르-이미드 및 하이드록시-카르복시산 이미드-아미드로 이루어진 그룹 중에서 선택될 수 있다.

[0015] 하이드록시-카르복시산의 유도체는 하이드록시-카르복시산 이미드 및 하이드록시-카르복시산 디이미드로 이루어진 그룹 중에서 선택될 수 있다.

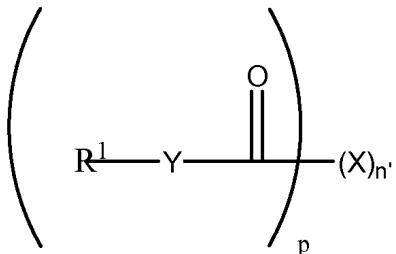
[0016] 하이드록시-카르복시산의 유도체는 타르타르산의 유도체, 구연산의 이미드 유도체 또는 이의 혼합물일 수 있다.

[0017] 하이드록시-카르복시산의 유도체는 타르타르산의 이미드 유도체, 구연산의 이미드 유도체 또는 이의 혼합물일 수 있다.

[0018] 한 양태에서, 하이드록시-카르복시산의 유도체는 에스테르 또는 이미드이다. 하이드록시-카르복시산의 에스테르

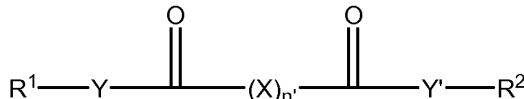
유도체는 타르트레이트일 수 있다. 하이드록시-카르복시산의 이미드 유도체는 타르트로이미드일 수 있다.

- [0019] 한 양태에서, 하이드록시-카르복시산의 유도체(또는 이로부터 유도된 화합물)은 하이드록시-카르복시산의 이미드 유도체일 수 있다.
- [0020] 미국 특허출원 US 60/939949(2007.5.24 출원), 현 WO 2008/1447704, 및 US 60/939952(2007.5.24. 출원), 현 WO 2008/147700은 적당한 하이드록시-카르복시산 화합물, 및 이의 제조방법을 개시한다.
- [0021] 캐나다 특허 1 183 125; 미국 특허공개번호 2006/0183647 및 US-2006-0079413; 미국 특허출원번호 60/867402 (현 WO2008/067259); 및 영국 특허 2 105 743 A는 모두 적당한 타르타르산 유도체의 예를 개시한다.
- [0022] 한 양태에서, 하이드록시-카르복시산의 아미드, 에스테르 또는 이미드 유도체는 화학식(1)(즉, 1a 또는 1b)로 나타낼 수 있다:
- [0023] 화학식 (1a)



[0024]

화학식 (1b)



[0025]

화학식 (1b)

[0026]

화학식 (1b)에서는  $n'$ 은 0 내지 10이고, 화학식 (1a)에서는 1 내지 10이며;

[0027]

이 식에서,

[0028]

$n'$ 은 화학식 (1b)에서는 0 내지 10이고, 화학식 (1a)에서는 1 내지 10이며;

[0029]

$p$ 는 1 내지 5이고;

[0030]

$Y$  및  $Y'$ 는 독립적으로  $-O-$ ,  $>NH$ ,  $>NR^3$ , 또는 화학식 (1b)의 두  $Y$  및  $Y'$  기 또는 화학식 (1a)의 2개의  $Y$  기를 함

께 취하고 2개의  $>C=O$  기 사이에  $R^1-N<$  기를 형성시켜 만들어지는 이미드 기이며;

[0031]

$X$ 는 독립적으로 화학식 (1a) 및/또는 (1b)의 원자가를 충족시키는  $-CH_2-$ ,  $>CHR^4$ ,  $>CR^4R^5$ ,  $>CHOR^6$ ,  $>C(OH)CO_2R^6$ ,  $>C(CO_2R^6)_2$ ,  $-CH_3$ ,  $-CH_2R^4$  또는  $CHR^4R^5$ ,  $-CH_2OR^6$ ,  $-CH(CO_2R^6)_2$ ,  $\equiv C-R^6$ (여기서,  $\equiv$ 은 3 원자가와 같고, 화학식 (1a)에만 적용될 수 있다) 또는 이의 혼합물이고(일반적으로, 화학식 (1a) 또는 (1b)의 화합물은 하이드록시-함유 성인 적어도 하나의  $X$ 를 보유한다(즉,  $>CHOR^6$ , 여기서  $R^6$ 은 수소이다));

[0032]

$R^1$  및  $R^2$ 는 독립적으로, 보통 탄소 원자 1 내지 150개, 또는 4 내지 30개, 또는 8 내지 15개를 함유하는 탄화수소 기이고;

[0033]

$R^3$ 은 탄화수소 기이며;

[0034]

$R^4$  및  $R^5$ 는 독립적으로 케토-함유 기(예컨대, 아실 기), 에스테르 기 또는 탄화수소 기, 또는  $-OR^6$ , 또는  $-CO_2R^6$ , 또는  $-OH$ (일반적으로,  $X$ 가  $>CR^4R^5$ 일 때  $-OH$ 는 1개 이하이다)이며;

[0035]

$R^6$ 은 독립적으로 수소 또는 탄화수소 기로서, 일반적으로 탄소 원자 1 내지 150개, 4 내지 30개 또는 8 내지 15개를 함유하는 기이다.

[0036]

한 양태에서, 화학식 (1)의 화합물은 이미드 기를 함유한다. 이미드 기는 일반적으로  $Y$ 와  $Y'$  기를 함께 취하여

2개의 >C=O 기 사이에 R<sup>1</sup>-N< 기를 형성시킴으로써 만든다.

[0037] 한 양태에서, 화학식 (1)의 화합물은 m, n, X 및 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>6</sup>이 다음과 같이 정의되는 것이다: m은 0 또는 1, n은 1 내지 2, X는 >CHOR<sup>6</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, 및 R<sup>6</sup>은 독립적으로 탄소 원자 4 내지 30개를 함유하는 탄화수소 기.

[0038] 한 양태에서, Y 및 Y'는 둘 모두 -O-이다.

[0039] 한 양태에서, 화학식 (1)의 화합물은 m, n, X, Y, Y', 및 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>6</sup>이 다음과 같이 정의되는 것이다: m은 0 또는 1, n은 1 내지 2, X는 >CHOR<sup>6</sup>; Y 및 Y'는 둘 모두 -O-, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>6</sup>은 독립적으로 수소 또는 탄소 원자 4 내지 30개를 함유하는 탄화수소 기.

[0040] 화학식 (1)의 디에스테르, 디아미드, 에스테르-아미드, 에스테르-이미드 화합물은 디카르복시산(예컨대, 타르타르산)을 아민 또는 알콜과 경우에 따라 공지된 에스테르화 촉매의 존재 하에 반응시켜 제조할 수 있다. 에스테르-이미드 화합물의 경우에는 카르복시산(예컨대, 구연산) 기가 적어도 3개인 것이 필요하다. 아민 또는 알콜은 일반적으로 화학식 (1)에 정의된 바와 같은 R<sup>1</sup> 및/또는 R<sup>2</sup>의 요건을 충족시키기에 충분한 탄소 원자를 보유하는 것이다.

[0041] 한 양태에서, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>은 독립적으로 선형 또는 분지형 탄화수소 기이다. 한 양태에서, 탄화수소 기는 분지형이다. 한 양태에서, 탄화수소 기는 선형이다. R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 아민 또는 알콜에 의해 화학식 (1)에 혼입될 수 있다. 알콜은 1가 알콜 및 다가 알콜을 모두 포함한다. 알콜의 탄소 원자는 직쇄, 분지쇄 또는 이의 혼합물일 수 있다.

[0042] 적당한 분지형 알콜의 예로는 2-에틸헥산올, 이소트리데칸올, 게르베 알콜 또는 이의 혼합물을 포함한다.

[0043] 1가 알콜의 예로는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 노난올, 테칸올, 운데칸올, 도데칸올, 트리데칸올, 테트라데칸올, 펜타데칸올, 헥사데칸올, 헵타데칸올, 옥타데칸올, 노나데칸올, 에이코산올 또는 이의 혼합물을 포함한다. 한 양태에서, 1가 알콜은 탄소 원자 5 내지 20개를 함유한다.

[0044] 알콜은 1가 알콜 또는 다가 알콜을 포함한다. 적당한 다가 알콜의 예로는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-부틸렌 글리콜, 2,3-부틸렌 글리콜, 1,5-펜탄 디올, 1,6-헥산 디올, 글리세롤, 소르비톨, 펜타에리트리톨, 트리메틸올프로판, 전분, 글루코스, 수크로오스, 메틸글루코사이드 또는 이의 혼합물을 포함한다. 한 양태에서, 다가 알콜은 1가 알콜과 함께 혼합물로 사용된다. 일반적으로, 이러한 조합에서, 1가 알콜은 혼합물의 적어도 60 몰%, 또는 적어도 90 몰%를 구성한다.

[0045] 본 발명의 타르트레이트를 제조하는데 사용되는 타르타르산은 시중에서 입수할 수 있고, 종종 합성 근원(천연) 또는 방법(말레산으로부터)에 따라 하나 이상의 이성체 형태, 예컨대 d-타르타르산, l-타르타르산, d, l-타르타르산 또는 메소타르타르산으로 존재할 가능성이 있다. 예컨대, d-타르타르산과 l-타르타르산의 라세미 혼합물은 과산화수소(텅스텐산 촉매와 함께)에 의한 말레산의 촉매화된 산화로부터 수득된다. 이러한 유도체는 또한 당업자라면 쉽게 알 수 있는 디산의 기능성 등가물, 예컨대 에스테르, 산 클로라이드 또는 무수물로부터 제조될 수 있다.

[0046] 화학식 (1)의 화합물이 타르타르산으로부터 유도될 때, 최종 타르트레이트는 타르트레이트의 제조에 사용된 특정 알콜에 따라 고체, 반고체 또는 액체 오일일 수 있다. 윤활 조성물에 첨가제로 사용 시, 타르트레이트는 상기 유성 조성물에 용해성 및/또는 안정하게 분산성인 것이 유익하다. 예를 들어, 오일에 사용하고자 하는 조성물은 일반적으로 사용되어야 하는 오일에 오일-용해성 및/또는 안정한 분산성이다. 이 명세서와 후속 특허청구 범위에 사용된 "오일-용해성"이란 용어는 당해의 모든 조성물이 반드시 모든 오일에 전체 비율이 혼화성 또는 용해성인 것을 의미하지는 않는다. 오히려, 조성물이 오일(무기, 합성 등) 또는 예정된 기능의 조제된 윤활제에, 용액이 하나 이상의 원하는 성질을 나타내게 하는 정도로 용해성인 것을 의미하는 것이다. 이와 유사하게, 상기 "용액"은 엄격한 물리적 또는 화학적 의미에서 참용액이어야 할 필요는 없다. 대신에, 본 발명의 목적을 위해, 본 발명의 상황에서 실제 목적을 위해 교환할 수 있도록 참용액에 충분히 가까운 성질을 나타내는 마이크로에멀젼 또는 콜로이드성 분산액일 수 있다.

[0047] 하이드록시-카르복시산의 유도체(또는 하이드록시-카르복시산으로부터 유도된 화합물)는 윤활 조성물의 0.1 wt% 내지 5 wt%, 또는 0.2 wt% 내지 3 wt%, 또는 0.2 wt% 초과 내지 3 wt% 범위의 양으로 윤활 조성물에 존재할 수 있다.

[0048] 인산 에스테르의 아민 염

한 양태로, 윤활 조성물은 추가로 인산 에스테르의 아민염을 포함한다. 인산 에스테르 아민 염을 제조하는데 이 용된 인산은 인산 또는 티오인산일 수 있다.

인산 에스테르의 아민 염은 이 에스테르 기의 일부 또는 전부가 윤활 점도의 오일에 인산 에스테르의 아민염을 가용화하기에 충분히 긴 길이인 한, 탄소 원자 1 내지 30개, 6 내지 30개, 8 내지 30개, 10 내지 24개 또는 12 내지 20개, 또는 16 내지 20개를 각각 보유하는 에스테르 기를 함유할 수 있다. 일반적으로, 탄소 원자 4개 이상을 함유하는 에스테르 기가 특히 유용하다.

적당한 에스테르 기의 예로는 이소프로필, 메틸-아밀(1,3-디메틸 부틸이라고 불리기도 한다), 2-에틸헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 도데실, 부타데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 에이코실 또는 이의 혼합물을 포함한다.

한 양태에서, 에스테르 기는 이소프로필, 메틸-아밀(1,3-디메틸 부틸이라 불리기도 한다), 2-에틸헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택된다.

아민 염으로 사용하기에 적합할 수 있는 아민은 1차 아민, 2차 아민, 3차 아민 및 이의 혼합물을 포함한다. 아민은 적어도 하나의 탄화수소 기를 보유한 아민, 또는 특정 양태에 따르면 2개 또는 3개의 탄화수소 기를 보유한 아민을 포함한다. 탄화수소 기는 탄소 원자 2 내지 30개, 다른 양태에 따르면 탄소 원자 8 내지 26개, 10 내지 20개 또는 13 내지 19개를 함유할 수 있다.

1차 아민은 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 2-에틸헥실아민, 옥틸아민 및 도데실아민, 뿐만 아니라 선형 아민, 예컨대 n-옥틸아민, n-데실아민, n-도데실아민, n-테트라데실아민, n-헥사데실아민, n-옥타데실아민 및 올레일아민을 포함한다. 다른 유용한 지방 아민으로는 시판 지방 아민, 예컨대 "Armeen®" 아민(약조 케미컬스(일리노이주 시카고) 제품), 예컨대 Armeen C, Armeen O, Armeen OL, Armeen T, Armeen HT, Armeen S 및 Armeen SD를 포함하고, 여기서 문자는 지방 기, 예컨대 코코, 올레일, 탈로우 또는 스테아릴 기를 표시한다.

적합한 2차 아민의 예로는 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디부틸아민, 디아밀아민, 디헥실아민, 디헵틸아민, 메틸에틸아민, 에틸부틸아민, 에틸아밀아민, 디코코아민 및 디-2-에틸헥실아민을 포함한다. 2차 아민은 환형 아민, 예컨대 피페리딘, 피페라진 및 모르폴린일 수 있다.

아민은 또한 3차-지방족 1차 아민일 수 있다. 이 경우에 지방족 기는 탄소 원자 2 내지 30개, 6 내지 26개 또는 8 내지 24개를 함유하는 알킬 기일 수 있다. 3차 알킬 아민으로는 모노아민, 예컨대 tert-부틸아민, tert-헥실아민, 1-메틸-1-아미노-사이클로헥산, tert-옥틸아민, tert-데실아민, tert-도데실아민, tert-테트라데실아민, tert-헥사데실아민, tert-옥타데실아민, tert-테트라코사닐아민 및 tert-옥타코사닐아민을 포함한다.

[0057] 인산 에스테르의 아민 염은 3차 C<sub>11-22</sub> 알킬 1차 아민과 C<sub>12-20</sub> 알킬 인산의 반응 산물을 수 있다.

[0058] 한 양태에서, 인산 에스테르의 아민 염은 C11 내지 C14 3차 알킬 1차 아미노 기를 보유한 아민 또는 이의 혼합물을 포함한다. 한 양태에서, 인화합물의 아민 염은 C14 내지 C18 3차 알킬 1차 아민을 보유한 아민 또는 이의 혼합물을 포함한다. 한 양태에서, 인화합물의 아민 염은 C18 내지 C22 3차 알킬 1차 아민을 보유한 아민 또는 이의 혼합물을 포함한다.

[0059] 한 양태에서, 인산 에스테르의 아민 염은 Primene 81R<sup>TM</sup>과 옥타데세닐 인산의 반응 산물을 포함한다.

[0060] 또한, 아민의 혼합물이 본 발명에 사용될 수도 있다. 한 양태에서, 아민의 유용한 혼합물은 "Primene<sup>TM</sup> 81R" 및 "Primene<sup>TM</sup> JMT"이다. Primene<sup>TM</sup> 81R 및 Primene<sup>TM</sup> JMT(롬 앤드 하아스에서 생산 및 판매함)는 각각 C11 내지 C14 3차 알킬 1차 아민과 C18 내지 C22 3차 알킬 1차 아민의 혼합물이다.

[0061] 한 양태에서, 인산 에스테르의 아민 염은 C11 내지 C14 3차 알킬 1차 아민의 혼합물인 Primene 81R<sup>TM</sup>과 C14 내지 C18 알킬화된 인산의 반응산물이다.

[0062] 인산 에스테르의 아민 염의 예는 이소프로필, 메틸-아밀(1,3-디메틸 부틸 또는 이의 혼합물), 2-에틸헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐 또는 테실 디티오인산과 에틸렌 디아민, 모르폴린 또는 Primene 81R<sup>TM</sup>과의 반응 산물(들) 및 이의 혼합물을 포함한다.

[0063] 인산 에스테르의 아민 염의 예로는 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실 또는 에이코실 디티오인산과 에틸렌 디아민, 모르폴린 또는 Primene 81R<sup>TM</sup>과의 반응 산물(들) 및 이의 혼합물을

포함한다. 한 양태에서, 인산 에스테르의 아민 염은 Primene 81R™과 옥타데세닐 디티오인산의 반응 산물을 포함한다.

[0064] 한 양태에서, 인화합물의 아민 염은 (i) 인산의 하이드록시-치환된 디에스테르 또는 (ii) 인산의 인산화된 하이드록시-치환된 디- 또는 트리-에스테르 중 어느 하나의 아민 염일 수 있다. 이러한 종류의 화합물에 대한 더 상세한 설명은 국제출원 WO 2008/094759에 개시되어 있다.

[0065] 한 양태에서, 인산의 아민 염은 미국 특허 3,197,405에 기술된 화합물이다. 한 양태에서, 앞에 개시된 것 외에 다른 인화합물의 아민 염은 미국 특허 3,197,405의 실시예 1 내지 25 중 어느 하나에 의해 제조될 수 있다.

[0066] 한 양태에서, 앞에 개시된 것 외에 다른 인화합물의 아민 염은 에폭사이드 또는 글리콜과 디티오인산의 반응으로부터 제조된 반응 산물이다. 이 반응 산물은 다시 인산, 무수물 또는 저급 에스테르(여기서, "저급"은 에스테르의 알콜-유래 부위의 탄소 원자가 1 내지 8개, 1 내지 6개, 1 내지 4개 또는 1 내지 2개인 것을 의미한다)와 반응한다. 에폭사이드는 지방족 에폭사이드 또는 스티렌 옥사이드를 포함한다. 유용한 에폭사이드의 예로는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부텐 옥사이드, 옥텐 옥사이드, 도데센 옥사이드, 스티렌 옥사이드 및 이의 유사물을 포함한다. 한 양태에서, 에폭사이드는 프로필렌 옥사이드이다. 글리콜은 탄소 원자가 2 내지 12개, 2 내지 6개 또는 2 내지 3개인 지방족 글리콜을 포함한다. 디티오인산, 글리콜, 에폭사이드, 무기 인시약 및 이들을 반응시키는 방법은 미국 특허 3,197,405 및 3,544,465에 기술되어 있다. 그 다음, 수득되는 산은 아민과 염으로 만든다.

[0067] 적당한 디티오인산계 산물의 한 예는 오산화인(약 64g)을 58°C에서 45분 동안 하이드록시프로필-0,0-디(1,3-디메틸부틸)포스포디티오에이트(디(1,3-디메틸부틸)-포스포디티오산을 1.3 몰의 프로필렌 옥사이드와 25°C에서 반응시켜 제조) 514g에 첨가하여 제조한다. 이 혼합물은 75°C에서 2.5시간 동안 가열하고, 규조토와 혼합한 뒤, 70°C에서 여과한다. 여과액은 11.8wt% 인, 15.2wt% 황을 함유하고 산가가 87(브로모페놀 블루)이다.

[0068] 인산 에스테르의 아민 염은 윤활 조성물의 0 wt% 내지 5 wt%, 0.01 wt% 내지 5 wt%, 0.01 wt% 내지 2 wt% 또는 0.25 wt% 내지 1 wt%로 존재할 수 있다.

#### 윤활 점도의 오일

[0069] 윤활 조성물은 윤활 점도의 오일을 포함한다. 이러한 오일은 천연 및 합성 오일, 수소화분해 오일, 수소화 오일, 및 수소화파니싱 오일, 미정제 오일, 정제 오일 및 재정제 오일 및 이의 혼합물을 포함한다.

[0070] 미정제 오일은 일반적으로 추가 정제 처리 없이(또는 거의 없이) 천연 또는 합성 근원으로부터 직접 수득되는 것이다.

[0071] 정제 오일은 하나 이상의 정제 단계로 하나 이상의 성질을 향상시키기 위해 추가 처리한 것을 제외하고는 미정제 오일과 유사하다. 정제 기술은 당업계에 공지되어 있고, 용매 추출, 2차 종류, 산 또는 염기 추출, 여과, 퍼콜레이션 등을 포함한다.

[0072] 재정제 오일은 또한 재생 오일 또는 재가공 오일로도 알려져 있고, 정제 오일을 수득하는데 사용된 것과 유사한 방법에 의해 수득되며, 종종 소비된 첨가제와 오일 분해 산물의 제거에 관한 기술에 의해 추가 가공된다.

[0073] 본 발명의 윤활제를 제조하는데 유용한 천연 오일로는 동물 오일(예, 라드유), 식물 오일(예, 피마자유), 액체 석유 오일과 같은 무기 윤활유, 파라핀계, 나프텐계 또는 혼합 파라핀계-나프텐계 타입의 용매-처리된 또는 산-처리된 무기 윤활유 및 석탄 또는 세일 유래의 오일, 또는 이의 혼합물을 포함한다.

[0074] [0075] 합성 윤활유가 유용하며, 탄화수소 오일, 예컨대 중합 및 공중합된 올레핀(예, 폴리부틸렌, 폴리프로필렌, 프로필렌이소부틸렌 공중합체); 폴리(1-헥센), 폴리(1-옥тен), 폴리(1-데센), 및 이의 혼합물; 알킬-벤젠(예, 도데실 벤젠, 테트라데실벤젠, 디노닐벤젠, 디(2-에틸헥실)-벤젠); 폴리페닐(예, 비페닐, 터페닐, 알킬화된 폴리페닐); 알킬화된 디페닐 에테르 및 알킬화된 디페닐 설파이드 및 이의 유도체, 유사체 및 동족체 또는 이의 혼합물을 포함한다.

[0076] 다른 합성 윤활유로는 폴리올 에스테르(예컨대, Priolube® 3970), 디에스테르, 인-함유 산의 액체 에스테르(예, 트리크레실 포스페이트, 트리옥틸 포스페이트 및 데칸 포스폰산의 디에틸 에스테르) 또는 중합체 성 테트라하이드로푸란을 포함한다. 합성 오일은 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 반응에 의해 생산될 수 있고, 일반적으로 수소첨가이성체화된 피셔-트롭쉬 탄화수소 또는 왁스일 수 있다. 한 양태에서, 오일은 피셔-트롭쉬 기액 합성 절차에 의해 제조될 수 있고, 뿐만 아니라 다른 기액 오일일 수 있다.

- [0077] 윤활 점도의 오일은 또한 미국석유협회(API) 기유 호환성 안내서에 명시된 바와 같이 정의될 수 있다. 5가지 기유 그룹은 다음과 같다: 그룹 I(황 함량 > 0.03 wt% 및/또는 <90wt% 포화물, 점도 지수 80-120); 그룹 II(황 함량 ≤ 0.03wt%, 및 ≥90wt% 포화물, 점도 지수 80-120); 그룹 III(황 함량 ≤ 0.03wt% 및 ≥90wt% 포화물, 점도 지수 ≥120); 그룹 IV(모든 폴리알파올레핀(PAO)); 및 그룹 V(그룹 I, II, III 또는 IV에 포함되지 않는 기타 전부). 윤활 점도의 오일은 API 그룹 I, 그룹 II, 그룹 III, 그룹 IV, 그룹 V 오일 또는 이의 혼합물을 포함한다. 종종, 윤활 점도의 오일은 API 그룹 I, 그룹 II, 그룹 III, 그룹 IV 오일 또는 이의 혼합물이다. 대안적으로, 윤활 점도의 오일은 종종 API 그룹 II, 그룹 III 또는 그룹 IV 오일 또는 이의 혼합물이다.
- [0078] 윤활 점도 오일의 존재량은 일반적으로 100 wt%에서 봉산화된 인지질, 인산 에스테르의 아민 염 및 다른 성능 첨가제 양의 총합을 뺀 후 남는 잔여량이다.
- [0079] 윤활 조성물은 농축물 및/또는 완전 조제된 윤활제 형태일 수 있다. 본 명세서에 개시된 윤활 조성물이 농축물 형태(추가 오일과 배합하여 전적으로 또는 부분적으로 마무리처리된 윤활제를 형성할 수 있다)이면, 윤활 조성물의 성분 대 윤활 점도의 오일 및/또는 희석제 오일의 비는 중량 기준으로 1:99 내지 99:1, 또는 중량 기준으로 80:20 내지 10:90 범위를 포함한다. 농축물 형태일 때, 본 발명은 완제 윤활제 조성물의 일부이거나 또는 보충 첨가제 패키지 또는 "탑 트리트(top treat)"일 수 있다.
- [0080] 다른 성능 첨가제
- [0081] 본 발명의 조성물은 경우에 따라 추가로 적어도 하나의 다른 성능 첨가제를 포함한다. 다른 성능 첨가제는 분산제, 금속 실활제, 청정제, 점도조정제, 극압제(일반적으로 봉소- 및/또는 황- 및/또는 인-함유), 내마모제, 산화방지제(예컨대, 헌더드 페놀, 아민계 산화방지제 또는 몰리브덴 화합물), 부식 억제제, 소포제, 항유화제, 유동점강하제, 셀 팽창제, 마찰 조절제 및 이의 혼합물을 포함한다.
- [0082] 무오일(oil free) 기준으로 존재하는 다른 성능 첨가제(점도 조정제 제외)의 총합량은 조성물의 0 wt% 내지 25 wt%, 또는 0.01 wt% 내지 20 wt%, 또는 0.1 wt% 내지 15 wt%, 또는 0.5 wt% 내지 10 wt%, 또는 1 내지 5 wt% 범위를 포함한다. 다른 성능 첨가제는 하나 이상이 존재할 수 있지만, 다른 성능 첨가제는 서로 각각 다른 함량으로 존재하는 것이 일반적이다.
- [0083] 한 양태에서, 윤활 조성물은 몰리브덴-함유 첨가제가 없는 것이다.
- [0084] 점도조정제
- [0085] 한 양태에서, 윤활 조성물은 추가로 하나 이상의 점도 조정제를 포함한다.
- [0086] 존재할 때, 점도 조정제는 윤활 조성물의 0.5 wt% 내지 70 wt%, 1 wt% 내지 60 wt%, 5 wt% 내지 50 wt%, 또는 10 wt% 내지 50 wt%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0087] 점도 조정제는 (a) 폴리메타크릴레이트, (b) (i) 비닐 방향족 단량체와 (ii) 불포화 카르복시산, 무수물 또는 이의 유도체와의 에스테르화된 공중합체, (c) (i) 알파-올레핀과 (ii) 불포화 카르복시산, 무수물 또는 이의 유도체와의 에스테르화된 공중합체, (d) 스티렌-부타디엔의 수소화된 공중합체, (e) 에틸렌-프로필렌 공중합체, (f) 폴리이소부텐, (g) 수소화된 스티렌-이소프렌 중합체, (h) 수소화된 이소프렌 중합체, 또는 (i) 이의 혼합물을 포함한다.
- [0088] 한 양태에서, 점도 조정제는 (a) 폴리메타크릴레이트, (b) (i) 비닐 방향족 단량체와 (ii) 불포화 카르복시산, 무수물 또는 이의 유도체와의 에스테르화된 공중합체, (c) (i) 알파-올레핀과 (ii) 불포화 카르복시산, 무수물 또는 이의 유도체와의 에스테르화된 공중합체, 또는 (d) 이의 혼합물을 포함한다.
- [0089] 극압제
- [0090] 극압제는 봉소 및/또는 황 및/또는 인을 함유하는 화합물을 포함한다.
- [0091] 극압제는 윤활 조성물에 윤활 조성물의 0 wt% 내지 20 wt%, 0.05 wt% 내지 10 wt%, 또는 0.1 wt% 내지 8 wt%로 존재할 수 있다.
- [0092] 한 양태에서, 극압제는 황-함유 화합물이다. 한 양태에서, 황-함유 화합물은 가황 올레핀, 폴리설파이드 또는 이의 혼합물일 수 있다.
- [0093] 가황 올레핀의 예로는 프로필렌, 이소부틸렌, 웬텐 유래의 가황 올레핀; 유기 설파이드 및/또는 폴리설파이드, 예컨대 벤질디설파이드; 비스-(클로로벤질) 디설파이드; 디부틸 테트라설파이드; 디-tert 부틸 폴리설파이드;

및 올레산의 가황 메틸 에스테르, 가황 알킬페놀, 가황 디펜텐, 가황 테르펜, 가황 디엘스-엘더 첨가생성물, 알킬 셀페닐 N'N-디알킬 디티오카바메이트; 또는 이의 혼합물을 포함한다. 한 양태에서, 가황 올레핀은 프로필렌, 이소부틸렌, 펜텐으로부터 유도된 가황 올레핀 또는 이의 혼합물을 포함한다.

[0094] 한 양태에서, 극압제인 황-함유 화합물은 디머캅토티아디아졸 또는 이의 유도체 또는 이의 혼합물을 포함한다. 디머캅토티아디아졸의 예로는 2,5-디머캅토-1,3,4-티아디아졸 또는 탄화수소-치환된 2,5-디머캅토-1,3,4-티아디아졸, 또는 이의 올리고머를 포함한다. 탄화수소 치환된 2,5-디머캅토-1,3,4-티아디아졸의 올리고머는 일반적으로 2,5-디머캅토-1,3,4-티아디아졸 단위 사이에 황-황 결합을 형성시켜 2개 이상의 상기 티아디아졸 단위의 올리고머 또는 유도체를 형성시켜 제조한다. 적당한 2,5-디머캅토-1,3,4-티아디아졸 유래의 화합물로는 2,5-비스(tert-노닐디티오)-1,3,4-티아디아졸 또는 2-tert-노닐디티오-5-머캅토-1,3,4-티아디아졸을 포함한다.

[0095] 탄화수소-치환된 2,5-디머캅토-1,3,4-티아디아졸의 탄화수소 치환체에 존재하는 탄소 원자의 수는 일반적으로 1 내지 30개, 2 내지 20개 또는 3 내지 16개를 포함한다.

[0096] 한 양태에서, 극압제는 봉소 함유 화합물을 포함한다. 봉소 함유 화합물은 봉산 에스테르(일부 양태에서는 봉산 화된 에폭사이드라고 부르기도 한다), 봉산 알콜, 봉산화된 분산제 또는 이의 혼합물을 포함한다. 한 양태에서, 봉소 함유 화합물은 봉산 에스테르 또는 봉산 알콜일 수 있다.

[0097] 봉산 에스테르는 에폭시 화합물, 할로하이드린 화합물, 에피할로하이드린 화합물, 알콜 및 이의 혼합물 중에서 선택되는 적어도 하나의 화합물과 봉소 화합물을 반응시켜 제조할 수 있다. 알콜은 2가 알콜, 3가 알콜 또는 그 이상의 고가 알콜을 포함하고, 단 한 양태에서 하이드록시 기가 인접 탄소 원자 상에, 즉 같은 자리에 있어야 한다.

[0098] 봉산 에스테르를 제조하기에 적합한 봉소 화합물은 봉산(예컨대, 메타봉산,  $HBO_2$ , 오르토봉산,  $H_3BO_3$  및 테트라봉산,  $H_2B_4O_7$ ), 봉소 산화물, 봉소 삼산화물 및 알킬 봉산염으로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 다양한 형태를 포함한다. 봉산 에스테르는 또한 봉소 할라이드로부터 제조될 수도 있다.

[0099] 한 양태에서, 적당한 봉산 에스테르 화합물로는 트리프로필 보레이트, 트리부틸 보레이트, 트리펜틸 보레이트, 트리헥실 보레이트, 트리헵틸 보레이트, 트리옥틸 보레이트, 트리노닐 보레이트 및 트리데실 보레이트를 포함한다.

[0100] 한 양태에서, 보레이트 에스테르 화합물은 트리부틸 보레이트, 트리-2-에틸헥실 보레이트 또는 이의 혼합물을 포함한다.

[0101] 한 양태에서, 봉소 함유 화합물은 봉산화된 분산제, 일반적으로 N-치환된 장쇄 알케닐 석신이미드에서 유래되는 것이다. 한 양태에서, 봉산화된 분산제는 폴리이소부틸렌 석신이미드를 포함한다. 봉산화된 분산제는 미국 특허 3,087,936 및 3,254,025에 더 상세하게 기술되어 있다.

[0102] 한 양태에서, 봉산화된 분산제는 황-함유 화합물 또는 봉산화된 에스테르와 함께 사용될 수 있다.

[0103] 한 양태에서, 극압제는 봉산화된 분산제 외에 다른 것이다.

[0104] 장쇄 알케닐 기가 유래되는 탄화수소의 수평균분자량은 350 내지 5000, 500 내지 3000, 또는 550 내지 1500 범위를 포함한다. 장쇄 알케닐 기는 수평균분자량이 550, 750 또는 950 내지 1000일 수 있다.

[0105] N-치환된 장쇄 알케닐 석신이미드는 봉산(예컨대, 메타봉산,  $HBO_2$ , 오르토봉산,  $H_3BO_3$  및 테트라봉산,  $H_2B_4O_7$ ), 봉소 산화물, 봉소 삼산화물 및 알킬 봉산염을 포함하는 다양한 제제를 이용하여 봉산화한다. 한 양태에서, 봉산화제는 단독으로 사용할 수도 있고 다른 봉산화제와 함께 사용할 수도 있는 봉산이다.

[0106] 봉산화된 분산제는 봉소 화합물과 N-치환된 장쇄 알케닐 석신이미드를 블렌딩하고 적당한 온도, 예컨대 80 °C 내지 250 °C, 90 °C 내지 230 °C, 또는 100 °C 내지 210 °C에서 원하는 반응이 일어날 때까지 가열하여 제조할 수 있다. 봉소 화합물 대 N-치환된 장쇄 알케닐 석신이미드의 몰 비는 10:1 내지 1:4 범위, 4:1 내지 1:3 범위 일 수 있고, 또는 봉소 화합물 대 N-치환된 장쇄 알케닐 석신이미드의 몰 비는 1:2일 수 있다. 불활성 액체는 반응을 수행하는데 사용될 수 있다. 액체는 툴루엔, 자일렌, 클로로벤젠, 디메틸포름아미드 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0107] 마찰 조정제((a) 봉산화된 인지질, 및 (b) 인산 에스테르의 아민 염 외에 다른 것)는 지방 아민, 에스테르, 예컨대 봉산화된 글리세롤 에스테르, 지방 포스파이트, 지방산 아미드, 지방 에폭사이드, 봉산화된 지방 에폭사이

드, 알콕시화된 지방 아민, 봉산화된 알콕시화된 지방 아민, 지방산의 금속 염 또는 지방 이미다졸린, 카르복시산과 폴리알킬렌-폴리아민의 축합 산물을 포함한다.

[0108] 한 양태에서, 윤활 조성물은 전술한 인산 에스테르의 아민 염의 극압제로서 기술한 화합물 외에 다른 인- 또는 황- 함유 내마모제를 함유할 수 있다. 내마모제의 예로는 비이온성 인 화합물(일반적으로 산화 상태가 +3 또는 +5인 인 원자를 보유하는 화합물), 금속 디알킬디티오포스페이트(일반적으로 아연 디알킬디티오포스페이트), 금속 모노- 또는 디-알킬포스페이트(일반적으로, 아연 포스페이트), 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0109] 비-이온성 인 화합물로는 포스파이트 에스테르, 포스페이트 에스테르, 또는 이의 혼합물을 포함한다. 비-이온성 인 화합물의 더 상세한 설명은 미국 특허 6,103,673의 컬럼 9, 라인 48에서 컬럼 11, 라인 8에 기술되어 있다.

[0110] 한 양태에서, 본 발명의 윤활 조성물은 추가로 분산제를 포함한다. 분산제는 석신이미드 분산제(예컨대, N-치환된 장쇄 알케닐 석신이미드), 마니히 분산제, 에스테르-함유 분산제, 지방 탄화수소 모노카르복시 아실화제와 아민 또는 암모니아의 축합 산물, 알킬 아미노 페놀 분산제, 탄화수소-아민 분산제, 폴리에테르 분산제 또는 폴리에테르아민 분산제일 수 있다.

[0111] 한 양태에서, 석신이미드 분산제는 분산제가 유래되는 폴리이소부틸렌이 수평균 분자량 400 내지 5000, 또는 950 내지 1600일 수 있는 폴리이소부틸렌-치환된 석신이미드를 포함한다.

[0112] 석신이미드 분산제 및 이의 제조방법은 미국 특허 4,234,435 및 3,172,892에 더 상세히 설명되어 있다.

[0113] 적당한 에스테르-함유 분산제는 일반적으로 고분자량 에스테르이다. 이 물질은 미국 특허 3,381,022에 더 상세히 설명되어 있다.

[0114] 한 양태에서, 분산제는 봉산화된 분산제를 포함한다. 일반적으로, 봉산화된 분산제는 이 분산제가 유래되는 폴리이소부틸렌의 수평균분자량이 400 내지 5000일 수 있는 폴리이소부틸렌 석신이미드를 포함하는 석신이미드 분산제를 포함한다. 봉산화된 분산제는 상기 극압제 설명에 더 상세하게 기술되어 있다.

[0115] 분산제 점도 조정제(종종 DVM이라 불리기도 함)는 작용기화된 폴리올레핀, 예컨대 말레산 무수물과 아민의 반응산물에 의해 작용기화된 에틸렌-프로필렌 공중합체를 포함하며, 또한 아민에 의해 작용기화된 폴리메타크릴레이트 또는 아민과 반응한 에스테르화된 스티렌-말레산 무수물 공중합체도 본 발명의 조성물에 사용될 수 있다.

[0116] 부식 억제제는 1-아미노-2-프로판올, 옥틸아민 옥타노에이트, 도데세닐 석신산 또는 무수물 및/또는 지방산, 예컨대 올레산과 폴리아민의 축합 산물을 포함한다.

[0117] 금속 실활제는 벤조트리아졸(일반적으로, 톨릴트리아졸), 1,2,4-트리아졸, 벤즈이미다졸, 2-알킬디티오벤즈이미다졸 또는 2-알킬디티오벤조티아졸의 유도체를 포함한다. 또한, 금속 실활제는 부식 억제제로 기술될 수도 있다.

[0118] 소포제는 에틸 아크릴레이트와 2-에틸헥실아크릴레이트 및 경우에 따라 비닐 아세테이트의 공중합체를 포함한다.

[0119] 항유화제는 트리알킬 포스페이트, 및 에틸렌 글리콜, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드의 다양한 중합체 및 공중합체, 또는 이의 혼합물을 포함한다.

[0120] 유동점강하제는 말레산 무수물-스티렌의 에스테르, 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트 또는 폴리아크릴아미드를 포함한다.

[0121] 셀 팽창제는 Exxon Necton-37™(FN1380) 및 Exxon Mineral Seal Oil™(FN3200)을 포함한다.

#### 산업상 이용가능성

[0123] 차동제한장치는 일반적으로 차동 하우징 또는 캐리어에 배치된 윤활제로부터 분리된 내장 윤활제 공급장치를 포함한다. 차동제한장치의 내장 윤활제는 일반적으로 수동 변속기 또는 자동 변속기 유체에 공급된 윤활제와 상이하다. 차동제한장치를 함유하지 않는 수동 및 자동 변속기 시스템에서는 하나의 윤활제가 모든 변속기 구성요소를 윤활 처리하기에 충분하다.

[0124] 축 기어는 다수의 여러 종류의 차동장치 중 어느 하나를 보유할 수 있다. 차동장치는 일반적으로 3가지 주요 기능이 있다. 제1 기능은 기관의 동력을 바퀴로 전달하는 것이다. 제2 기능은 차량에서 종감속기로서 작용하여 트랜스미션에서 바퀴로의 회전 속도를 저하시킨다. 제3 기능은 다른 속도로 회전하게 하면서 바퀴로 동력을 전달하는 것이다. 다수의 차동장치는 알려져 있고, 오픈 차동장치, 클러치형 차동제한장치, 비스코스 커플링 차동장

치, 토센(Torsen) 차동장치 및 락킹(locking) 차동장치를 포함한다. 이러한 모든 차동장치는 일반적으로 축 기 어라고 부를 수 있다.

[0125] 축 기어는 일반적으로 윤활제를 필요로 한다. 윤활제 포뮬레이션은 축 기어의 종류, 및 축 기어의 작동 조건에 따라 달라진다. 예를 들어, 오픈 차동 축기어는 내마모제 및/또는 극압 첨가제를 필요로 하는 것으로 생각된다. 이에 반해, 차동제한장치는 일반적으로 오픈 차동장치(많은 축 유체를 통해 공지되어 있다) 외에, 스프링 백 및 클러치 팩이 일반적으로 존재하기 때문에 마찰 조정제를 필요로 한다. 클러치 팩은 1 이상의 반응 판(종종 강철 제)과 1 이상의 마찰 판을 포함할 수 있다. 마찰 판은 공지되어 있고, 다양한 재료, 예컨대 종이, 탄소, 흑연, 강철 및 복합재로 제조될 수 있다.

[0126] 차동제한장치에 적합한 윤활 조성물은 황 함량이 0.3 wt% 내지 5 wt%, 0.5 wt% 내지 5 wt%, 0.5 wt% 내지 3 wt%, 0.8 wt% 내지 2.5 wt% 또는 1 wt% 내지 2 wt% 범위일 수 있다.

[0127] 한 양태에서, 차동제한장치에 적합한 윤활 조성물은 완전 조제된 유체일 수 있다.

[0128] 한 양태에서, 차동제한장치에 적합한 윤활 조성물은 탑 트리트 농축물일 수 있다.

[0129] 윤활 조성물이 탑 트리트 농축물 형태일 때, 농축물은 차동제한장치의 윤활제의 양에 대비하여 0.2 wt% 내지 10 wt%, 또는 0.5 wt% 내지 7 wt%로 첨가할 수 있다.

[0130] 다음 실시예는 본 발명의 예시를 제공한다. 이러한 예는 배타적이지 않으며, 본 발명의 범위를 제한하려는 것이 아니다.

#### 실시예

[0132] 실시예 1(EX1): 시판 제한 차축 유체 1271g을 올레일 타르트리미드 1.74 wt%로 탑-트리트했다.

[0133] 비교실시예 1(CE1)은 올레일 타르트리미드를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 EX1과 동일한 시판 차축 유체이다.

[0134] 제조된 예들(EX1 및 CE1)은 저속 SAE #2 검사기에서 mu-PVT(mu, 다양한 압력, 속도 및 온도에서 수득한 마찰계수) 마찰 스크린 검사를 이용하여 평가했다. 이 마찰 스크린 검사는 다음과 같은 판 배열(S-F-S-F-S-F-S-F-S, 여기서, S는 강철판이고 F는 마찰판이다)을 보유하여 8개의 실제 마찰면을 생성하는 Miba™ MC-631 마찰 재료를 이용한 Dana™ Model 80 판 배열을 이용한다. 검사는 적용 압력 및 판 차동 속도의 변동 맵을 통해 온도는 50°C로 일정하게 유지시키면서 수행했다. 6가지의 적용 압력 세팅은 190, 380, 570, 760, 950 및 1075kPa이다. 각 적용 압력 세팅에서, 4개의 상이한 판 차동 속도 15, 50, 85 및 120 rpm을 사용했다. 각 판 차동 속도에서, 25회의 반복 사이클을 진행한다. 각 검사는 총 600 사이클을 수행했다(6가지 압력 x 4가지 속도 x 25회의 사이클). 600 사이클의 mu-PVT 또는 마찰 맵은 내구성 사이클 전과 후에 수행하여 마찰 성능의 변화를 평가했다. 내구성 사이클은 80°C의 유체 온도에서 570kPa의 일정 적용 압력과 120과 0 rpm 사이의 판 차동 속도를 순환시키는 것으로 이루어진다. 1회의 완전 사이클은 0 rpm에서 5초, 120 rpm에서 5초로 이루어진다. 이것을 총 2500 사이클 반복한다. 1차 측정은 각각 별도의 속도 이벤트 동안 토크 시그널의 변동을 묘사하는 NVH 등급이거나 또는 이벤트 동안 수득되는 최소 및 최대 마찰 계수 사이의 차이이다. 이 측정에 따라 다음 표와 같은 토크 시그널 변동 크기에 대한 수가 지정된다.

#### 표 1

토크 시그널 변동	NVH 등급
마찰계수 단위 0 내지 0.02 사이	0
마찰계수 단위 0.02 내지 0.04 사이	1
마찰계수 단위 0.04 내지 0.06 사이	2
마찰계수 단위 0.06 내지 0.08 사이	3
마찰계수 단위 0.08 내지 0.10 사이	4
마찰계수 단위 0.10 내지 0.12 사이	5
마찰계수 단위 0.12 내지 0.14 사이	6
마찰계수 단위 0.14 내지 0.16 사이	7

[0136] 이 등급은 한 적용 압력과 속도 세팅에서 완료한 모든 사이클과 그 다음 전체 검사에 대해 합산된 값이다. 최대 NVH 등급은 9600 점이다(6 압력 x 4 속도 x 25 반복 x 8 NVH 등급 = 4800, 사전 및 사후 내구성 평가에 대해 x 2 = 9600). 이것은 마찰 성능이 매우 불량한 것으로 간주될 것이다. 최소 NVH 등급은 0점이다. 이것은 우수한

마찰 성능으로 간주될 것이다. EX1의 사후 내구성 NHV 등급은 152이고 CE1은 565였다. EX1 및 CE1의 총 NNV 등급은 각각 471 및 728이다.

[0137] 상기 검사들로부터 수득된 데이터는 본 발명의 윤활 조성물이 종종 딱딱 소리로 표시되는 사후 내구성 NNV에 대한 경향이 낮은 차동제한장치를 제공할 수 있다는 것을 시사한다.

[0138] 전술한 재료의 일부는 최종 포뮬레이션에서 상호작용할 수 있어, 최종 포뮬레이션의 성분이 최초 첨가된 성분과 다를 수 있다는 것은 공지되어 있다. 이와 같이 형성된 산물, 예컨대 의도한 용도에 본 발명의 윤활 조성물을 이용한 후 형성된 산물은 쉽게 설명하기가 어려울 수 있다. 그럼에도 불구하고, 이러한 모든 변형 및 반응 산물은 본 발명의 범위에 포함되고; 본 발명은 전술한 성분을 혼합하여 제조한 윤활 조성물을 포함한다.

[0139] 본 명세서에 사용된, "탄화수소 치환체" 또는 "탄화수소 기"는 당업자에게 공지된 통상적인 의미로 사용되고 있다. 구체적으로, 탄소 원자가 분자의 나머지에 직접 부착되어 있고 주로 탄화수소 특성을 나타내는 기를 의미한다. 탄화수소 기의 예로는 다음을 포함한다:

[0140] (i) 탄화수소 치환체, 즉 지방족(예, 알킬 또는 알케닐), 지환족(예, 사이클로알킬, 사이클로알케닐) 치환체, 및 방향족-, 지방족- 및 지환족-치환된 방향족 치환체, 뿐만 아니라 분자의 다른 부분을 통해 고리가 완성되는 (예컨대, 2개의 치환체가 함께 고리를 형성한다) 환형 치환체.

[0141] (ii) 치환된 탄화수소 치환체, 즉 본 발명의 상황에서 치환체의 주요 탄화수소 성질을 변경시키지 않는 비-탄화수소 기(예, 할로(특히 클로로 및 플루오로), 하이드록시, 알콕시, 머캅토, 알킬머캅토, 니트로, 니트로소 및 설록시)를 함유하는 치환체;

[0142] (iii) 헤테로 치환체, 즉 본 발명의 상황에서 주로 탄화수소 특성을 나타내지만 탄소 원자로 구성된 고리 또는 사슬에서 탄소 외에 다른 것을 포함하는 치환체; 및

[0143] (iv) 헤테로원자는 황, 산소, 질소를 포함하고, 피리딜, 푸릴, 티에닐 및 이미다졸릴로서 치환체를 포괄한다. 일반적으로, 2개 이하, 바람직하게는 1개 이하의 비-탄화수소 치환체가 탄화수소 기의 탄소 원자 10개마다 존재할 것이고; 일반적으로 탄화수소 기에 비-탄화수소 치환체는 존재하지 않을 것이다.

[0144] 앞에서 언급한 각 문헌들은 참고 인용된 것이다. 실시에 또는 다른 분명하게 제시된 경우 외에, 본 명세서에서 물질의 양, 반응 조건, 분자량, 탄소 원자의 수 등을 표현한 모든 수치 양은 "약"이란 용어가 꾸미고 있는 것으로 이해해야 한다. 다른 표시가 없는 한, 여기에 언급된 각 화학물질 또는 조성물은 이성질체, 부산물, 유도체 및 시판 등급에 존재하는 것으로 보통 이해되고 있는 여타 물질을 함유할 수 있는 시판 등급의 물질인 것으로 해석되어야 한다. 하지만, 각 화학 성분의 양은 다른 표시가 없는 한 통상적으로 시판 물질에 존재할 수 있는 임의의 용매 또는 희석제 오일을 제외한 값이다. 여기에 제시된 상위 및 하위의 양, 범위 및 비율 범위는 독립적으로 조합될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 이와 마찬가지로, 본 발명의 각 요소의 범위 및 양은 임의의 다른 요소들의 범위 또는 양과 함께 사용될 수 있다.

[0145] 이상 본 발명은 바람직한 양태와 관련하여 설명했지만, 당업자는 이 명세서를 통해 다양한 변형을 분명하게 알 수 있을 것이다. 따라서, 이러한 변형이 후속되는 특허청구범위에 속할 때 본 명세서에 개시된 본 발명은 그러한 변형을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.