(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0002572
(43) 공개일자 2023년01월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10M 133/22 (2006.01) *C10N 20/00* (2006.01)
C10N 30/04 (2006.01) *C10N 30/10* (2006.01)
C10N 40/25 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C10M 133/22 (2013.01)
C10M 2215/14 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7038828
(22) 출원일자(국제) 2021년04월07일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년11월04일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2021/059083
(87) 국제공개번호 WO 2021/209295
국제공개일자 2021년10월21일
(30) 우선권주장
20315180.8 2020년04월16일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
토탈에너지스 원테크
프랑스, 92400 쿠르브부아, 플레이스 장 밀러 2, 라 데팡스 6
(72) 발명자
디 페오, 모데스티노
프랑스, 69360 솔라이즈, 쎄민 두 카날 - 비피 22, 토탈 마케팅 서비스 센트레 드 리세체 드 솔라이즈
피숀, 바네사
프랑스, 69360 솔라이즈, 쎄민 두 카날 - 비피 22, 토탈 마케팅 서비스 센트레 드 리세체 드 솔라이즈
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
청운특허법인

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **구아니디늄계 이온성 액체 및 윤활제 첨가제로서의 그의 용도**

(57) 요 약

1,1,3,3-테트라메틸구아니디늄 양이온 및 알코올레이트 음이온을 포함하는 구아니디늄계 이온성 액체 화합물이 개시된다. 상기 화합물을 포함하는 윤활제 조성물, 및 윤활제 조성물, 특히 선박용 윤활제에서 세제 및 부식 방지 첨가제로서의 그의 용도가 개시된다.

(52) CPC특허분류
C10N 2020/077 (2020.05)
C10N 2030/04 (2020.05)
C10N 2030/10 (2013.01)
C10N 2040/252 (2020.05)
(72) 발명자
슈베르트, 토마스
독일, 74206 배드 윔펜, 서비안스트라세 23
일리에브, 보얀
독일, 74081 헤일브론, 파펠웨그 6

명 세 서

청구범위

청구항 1

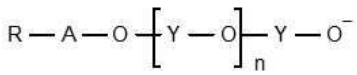
하기 화학식 1의 구아니디늄계 이온성 액체 화합물:

(화학식 1)

$[CAT^+][X^-]$

여기서 $[CAT^+]$는 1,1,3,3-테트라메틸구아니디늄을 나타내며, $[X^-]$는 하기 화학식 2의 화합물로부터 선택된 하나 이상의 종을 나타내며:

(화학식 2)



여기서

- A는 6 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는 아릴 기를 나타내고;

- R은 수소, 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형, 알킬 또는 알케닐 기, 6 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아릴 기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

- Y는 1 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알칸디일 기를 나타내며; 그리고

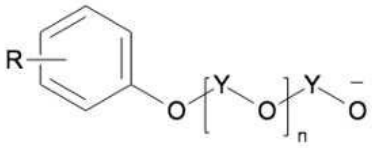
- n은 1 내지 20의 정수를 나타냄.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

$[X^-]$가 하기 화학식 2a에 해당되는 구아니디늄계 이온성 액체 화합물:

(화학식 2a)



여기서

- R은 수소, 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형, 알킬 또는 알케닐 기, 6 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아릴 기로 이루어진 군으로부터 선택되고; R은 오르토, 파라 또는 메타 위치에 있을 수 있으며;

- Y는 1 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알칸디일 기이며; 그리고

- n은 1 내지 15, 바람직하게는 1 내지 12의 정수임.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

화학식 2a에서, R은 수소, 선형 또는 분지형, 1 내지 30, 바람직하게는 1 내지 18, 보다 바람직하게는 1 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 또는 알케닐 기로 이루어진 군으로부터 선택되며, R은 오르토, 파라 또는 메타 위치에 있는, 구아니디늄계 이온성 액체 화합물.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

화학식 2a에서, R은 1 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알킬 기를 나타내며, R은 파라 위치에 있는, 구아니디늄계 이온성 액체 화합물.

청구항 5

청구항 1 내지 4 중 어느 한 항에 있어서,

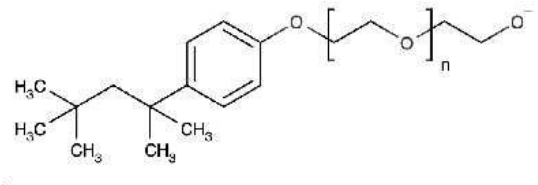
Y는 1 내지 3개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알칸디일 기이고, 바람직하게는 Y는 $-CH_2-CH_2-$인, 구아니디늄계 이온성 액체 화합물.

청구항 6

청구항 1 내지 5 중 어느 한 항에 있어서,

$[X^-]$는 하기 화학식 2b에 해당되는 구아니디늄계 이온성 액체 화합물:

(화학식 2b)



여기서 n은 4와 10 사이에 포함됨.

청구항 7

청구항 1 내지 6 중 어느 한 항에 있어서,

$[X^-]$는 n이 8 또는 9인 tert-옥틸페닐폴리에톡시에탄올레이트인, 구아니디늄계 이온성 액체 화합물.

청구항 8

· 30.0 내지 99.95%의 적어도 하나의 기유,

· 0.05 내지 15.0%의 청구항 1 내지 7에 정의된 적어도 하나의 구아니디늄계 이온성 액체를 포함하며,

백분율은 조성물의 총 중량에 대한 성분의 중량으로 정의되는, 윤활제 조성물.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 윤활제 조성물은 20 내지 450 mg KOH/g의 ASTM D2896에 따른 총 염기가(Total Base Number)를 갖는 이온성 액체 이외의 중성 및 과염기성 세제로부터 선택된 적어도 하나의 세제를 포함하는, 윤활제 조성물.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 윤활제 조성물은 윤활제 조성물의 총 중량에 대해 이온성 액체 이외의 중성 및 과염기성 세제 1 내지 35 중량%를 포함하는, 윤활제 조성물.

청구항 11

청구항 8 내지 10 중 어느 한 항에 있어서,

상기 윤활제 조성물의 총 중량에 대한 화학식 1의 구아니디늄계 이온성 액체의 중량 백분율은 구아니디늄계 이

온성 액체에 의해 제공된 BN(Base Number)이 상기 윤활제 조성물의 총 BN의 적어도 3%를 나타내도록 선택되는, 윤활제 조성물.

청구항 12

청구항 8 내지 11 중 어느 한 항에 있어서,

상기 윤활제 조성물은 5 mg KOH/g를 초과하는 ASTM D2896에 따른 총 염기가(TBN) 값을 갖는, 윤활제 조성물.

청구항 13

연소 엔진의 침착물의 형성을 감소 및/또는 제한 및/또는 방지 및/또는 지연시키거나 또는 연소 엔진의 내부 부품에 이미 존재하는 침착물을 감소시키기 위한 윤활제 조성물의 세제로서 청구항 1 내지 6에 정의된 구아니디늄계 이온성 액체의 사용 방법.

청구항 14

윤활제 조성물의 부식 방지 첨가제로서 청구항 1 내지 6에 정의된 구아니디늄계 이온성 액체의 사용 방법.

청구항 15

2행정 선박 엔진 및 4행정 선박 엔진, 바람직하게는 2행정 선박 엔진을 윤활하기 위한 방법으로서, 상기 방법은 청구항 1 내지 6에 정의된 구아니디늄계 이온성 액체 또는 청구항 8 내지 12에 정의된 윤활제 조성물을 선박 엔진에 적용하는 단계를 포함하는 윤활 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 기재는 구아니디늄계 이온성 액체에 관한 것이다. 특히, 본 기재는 특히 선박 엔진용 윤활제 조성물에서 세제로서 사용될 수 있는 구아니디늄계 이온성 액체에 관한 것이다. 또한, 본 기재는 상기 구아니디늄계 이온성 액체를 포함하는 선박 엔진용 윤활제 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 윤활제의 주요 기능 중 하나는 마찰을 줄이는 것이다. 그러나 종종 윤활제는 효과적으로 사용하기 위해 추가적인 성질이 필요하다. 예를 들어, 선박용 디젤 엔진과 같은 대형 디젤 엔진에 사용되는 윤활제는 종종 특별한 고려가 필요한 작동 조건에 노된다.

[0003] 저속 2행정 크로스헤드 엔진에 사용되는 선박용 오일은 두 가지 유형이 있다. 한편으로 실린더-피스톤 어셈블리의 윤활을 보장하는 실린더유과 다른 한편으로 실린더-피스톤 어셈블리를 제외한 모든 움직이는 부품의 윤활을 보장하는 시스템 오일. 실린더-피스톤 어셈블리 내에서 산성 가스를 함유하는 연소 잔류물은 윤활유와 접촉한다.

[0004] 산성 가스는 연료유의 연소로 인해 형성되며; 이들은 특히 황산화물(SO_2, SO_3)이며, 연소 가스 및/또는 오일에 존재하는 수분과 접촉하여 가수분해된다. 상기 가수분해는 유황(HSO_3) 또는 황산(H_2SO_4)을 생성한다. 이들 산은 엔진에서 응축되는 경향이 있어 금속을 부식시키거나 조인트 또는 라이닝 부품과 같은 주요 부품을 파괴할 수 있다(wipe out).

[0005] 피스톤 라이너의 표면을 보호하고 과도한 부식 마모를 방지하기 위하여, 이러한 산을 중화해야 하며 이는 일반적으로 윤활제에 포함된 염기성 부위(basic site)와의 반응에 의해 수행된다.

[0006] 오일의 중화 능력은 염기도를 특징으로 하는 BN 또는 염기가(Base Number)로 측정된다. 이는 표준 ASTM D-2896에 따라 측정되며 오일 그램당 칼륨 밀리그램으로 등가로 표시된다("KOH/g의 mg" 또는 "BN 점"이라고도 함). 상기 BN은 연료에 함유되며, 연소 및 가수분해에 의해 황산으로 전환될 수 있는 모든 황을 중화할 수 있도록, 사용된 연료유의 황 함량에 따라 실린더유의 염기도의 조절이 가능하도록 하는 표준 기준이다.

[0007] 따라서, 연료유의 황 함량이 높을수록 해양유의 BN이 높아야 한다. 이것이 5에서 140mg KOH/g까지 다양한 BN을 갖는 해양유가 시장에서 발견되는 이유이다.

[0008] 상기 염기성은 일반적으로 중성 및/또는 불용성 금속염, 특히 금속 탄산염에 의해 과염기화된 세제에 의해 제공된다. 주로 음이온성 유형의 세제는 예를 들어 불용성 금속염 입자가 현탁액으로 유지되는 미셀을 형성하는 살리실레이트, 페네이트, 설포네이트, 카르복실레이트 유형 등의 금속 비누이다. 일반적인 중성 세제는 본질적으로 세제 1g당 일반적으로 150mg KOH 미만의 BN을 가지며 일반적인 과염기성 세제는 본질적으로 세제 1g당 150 내지 700mg KOH를 포함하는 표준 방식으로 BN을 갖는다. 윤활제의 질량 백분율은 원하는 BN 수준의 함수로 고정된다.

[0009] 현재, 높은 황 함량(3.5% w/w 이하)을 갖는 연료유가 있는 경우, 70 내지 140의 BN을 갖는 선박용 윤활제가 사용된다. 낮은 황 함량(0.5% w/w)을 갖는 연료유가 있는 경우, 10 내지 70의 BN을 갖는 선박용 윤활제가 사용된다. 이 두 가지 경우에, 선박용 윤활제의 중성 및/또는 과염기성 세제가 제공하는 염기성 부위에 필요한 농도에 도달하면 충분한 중화 능력이 달성된다.

[0010] 고유황 연료 및 저유황 연료의 존재하에 사용될 수 있고 우수한 내열성을 유지하면서 우수한 황산 중화 능력을 가지므로 엔진의 고온 섹션(hot section)에서 침착물 형성에 대한 더 낮은 위험성을 갖는 해양 세제에 대한 요구가 있다.

[0011] 또한, 고유황 연료 및 저유황 연료의 존재하에 사용될 수 있고 우수한 부식 방지 성질을 갖는 해양 세제에 대한 요구가 있다.

[0012] 각각 70 내지 140의 BN을 가지며 10 내지 70의 BN을 갖는 고유황 연료 및 저유황 연료의 존재하에 사용될 수 있고 우수한 내열성을 유지하면서 우수한 황산 중화 능력을 가지므로 엔진의 고온 섹션(hot section)에서 침착물 형성에 대한 더 낮은 위험성을 갖는 해양 세제에 대한 요구가 있다.

[0013] 각각 70 내지 140의 BN을 가지며 10 내지 70의 BN을 갖는 고유황 연료 및 저유황 연료의 존재하에 사용될 수 있고 우수한 부식 방지 성질을 갖는 해양 세제에 대한 요구가 있다.

[0014] 개선된 세정 성질을 갖는 선박용 윤활제에 대한 요구 또한 있다: 연소 엔진의 침착물을 제한함으로써("청정성-유지" 효과) 또는 연소 엔진의 내부 부품에 이미 존재하는 침착물을 감소시킴으로써("청정성-향상" 효과) 엔진을 청정하게 유지하는 능력.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 기재의 목적은 전술한 결점의 전부 또는 일부를 극복한 윤활제 첨가제를 제공하는 것이다. 본 기재의 또 다른 목적은 윤활제 조성물 내에서 제형이 구현되기 쉬운 윤활제 첨가제를 제공하는 것이다.

[0016] 본 기재의 다른 목적은 저유황 연료 및 고유황 연료 모두와 함께 사용될 수 있는 선박 엔진 윤활 방법, 특히 2행정 선박 엔진 윤활 방법을 제공하는 것이다.

[0017] 본 기재의 다른 목적은 선박 엔진의 윤활 방법, 특히 매우 낮은 유황 연료와 함께 사용되는 2행정 선박 엔진의 윤활 방법을 제공하는 것이다.

[0018] 본 기재의 다른 목적은 선박 엔진, 특히 2행정 선박 엔진의 고온 섹션에서 침착물의 형성을 감소시키는 방법을 제공하는 것이다.

[0019] WO 제02/48212호는 연료 및 윤활제 첨가제로서의 폴리-알파-올레핀-구아니디노폴리옥시알킬화 화합물의 용도를 개시하고 있다.

[0020] 놀랍게도, 본 출원인은 하기에 기술된 화학식 1의 구아니디늄계 이온성 액체가 선박 엔진, 특히 2행정 선박 엔진용 윤활제 조성물에서 세제 첨가제로서 주목할만한 성질을 갖는다는 것을 발견하였다. 이러한 윤활제 조성물에서 본 기재에 따라 사용되는 이온성 액체는 특히 연소 엔진의 침착물의 형성을 제한 또는 방지함으로써("청정성-유지" 효과) 또는 연소 엔진의 내부 부품에 이미 존재하는 침착물을 감소시킴으로써("청정성-향상" 효과) 엔진을 청정하게 유지할 수 있다.

[0021] 본 출원인은 또한 하기에 기재된 화학식 1의 구아니디늄계 이온성 액체가 선박 엔진, 특히 2행정 선박 엔진용 윤활제 조성물에서 부식 방지 첨가제로서 주목할만한 성질을 갖는다는 것을 발견하였다.

과제의 해결 수단

[0022] 본 기재는 하기 화학식 1의 구아니디늄계 이온성 액체 화합물에 관한 것이다:

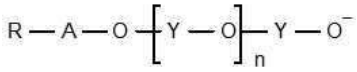
화학식 1

[0023] $[CAT^+][X^-]$

[0024] 여기서 $[CAT^+]$는 1,1,3,3-테트라메틸구아니디늄을 나타내며,

[0025] 그리고 $[X^-]$는 하기 화학식 2의 화합물로부터 선택된 하나 이상의 종을 나타내며:

화학식 2

[0026] 

[0027] 여기서

[0028] - A는 6 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는 아릴 기를 나타내고;

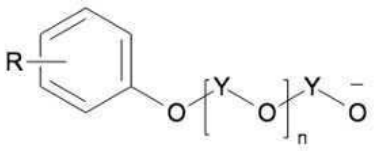
[0029] - R은 수소, 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형, 알킬 또는 알케닐 기, 6 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아릴 기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0030] - Y는 1 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알칸디일 기를 나타내며; 그리고

[0031] - n은 1 내지 20의 정수를 나타낸다.

[0032] 바람직한 변형에 따르면, $[X^-]$는 하기 화학식 2a에 해당된다:

[0033] [화학식 2a]

[0034] 

[0035] 여기서

[0036] - R은 수소, 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형, 알킬 또는 알케닐 기, 6 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아릴 기로 이루어진 군으로부터 선택되고; R은 오르토, 파라 또는 메타 위치에 있을 수 있으며;

[0037] - Y는 1 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알칸디일 기이며; 그리고

[0038] - n은 1 내지 15, 바람직하게는 1 내지 12의 정수이다.

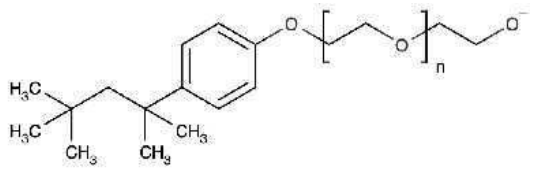
[0039] 유리하게는, 화학식 2a에서, R은 수소, 선형 또는 분지형, 1 내지 30, 바람직하게는 1 내지 18, 보다 바람직하게는 1 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 또는 알케닐 기로 이루어진 군으로부터 선택되며, R은 오르토, 파라 또는 메타 위치에 있다.

[0040] 좀 더 유리하게는, 화학식 2a에서, R은 1 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알킬 기를 나타내며, R은 파라 위치에 있다.

[0041] 바람직한 변형에 따르면, Y는 1 내지 3개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알칸디일 기이고, 바람직하게는 Y는 $-CH_2-CH_2-$이다.

[0042] 바람직한 구현 예에 따르면, $[X^-]$는 하기 화학식 2b에 해당된다:

[0043] [화학식 2b]



[0044]

[0045] 여기서 n은 4와 10 사이에 포함된다.

[0046] 유리하게는, [X⁻]는 n이 8 또는 9인 tert-옥틸페닐폴리에톡시에탄올레이트이다.

[0047] 본 기재는 또한 다음을 포함하는 윤활제 조성물에 관한 것이다:

[0048] · 30.0 내지 99.95%의 적어도 하나의 기유,

[0049] · 0.05 내지 15.0%의 상기에서 정의된 적어도 하나의 구아니디늄계 이온성 액체,

[0050] 백분율은 조성물의 총 중량에 대한 성분의 중량으로 정의된다.

[0051] 바람직한 구현 예에 따르면, 상기 윤활제 조성물은 20 내지 450 mg KOH/g의 ASTM D2896에 따른 총 염기가를 갖는, 이온성 액체 이외의, 중성 및 과염기성 세제로부터 선택된 적어도 하나의 세제를 포함한다.

[0052] 상기 바람직한 구현 예에 따르면, 상기 윤활제 조성물은 윤활제 조성물의 총 중량에 대해, 이온성 액체 이외의, 중성 및 과염기성 세제 1 내지 35 중량%를 포함한다.

[0053] 또 다른 바람직한 구현 예에 따르면, 상기 윤활제 조성물의 총 중량에 대한 화학식 1의 구아니디늄계 이온성 액체의 중량 백분율은 구아니디늄계 이온성 액체에 의해 제공된 BN이 상기 윤활제 조성물의 총 BN의 적어도 3%를 나타내도록 선택된다.

[0054] 또 다른 바람직한 구현 예에 따르면, 상기 윤활제 조성물은 5 mg KOH/g를 초과하는 ASTM D2896에 따른 총 염기가(TBN) 값을 갖는다.

[0055] 본 기재는 또한 연소 엔진의 침착물의 형성을 감소 및/또는 제한 및/또는 방지 및/또는 지연시키거나 또는 연소 엔진의 내부 부품에 이미 존재하는 침착물을 감소시키기 위하여 윤활제 조성물, 특히 선박용 윤활제의 세제로서 상기에서 정의된 화학식 1의 구아니디늄계 이온성 액체의 사용 방법에 관한 것이다.

[0056] 본 기재는 또한 윤활제 조성물, 특히 선박용 윤활제의 부식 방지 첨가제로서 상기에서 정의된 화학식 1의 구아니디늄계 이온성 액체의 사용 방법에 관한 것이다.

[0057] 본 기재는 또한 2행정 선박 엔진 및 4행정 선박 엔진, 바람직하게는 2행정 선박 엔진을 윤활하기 위한 방법에 관한 것으로서, 상기 방법은 화학식 1의 구아니디늄계 이온성 액체 또는 상기에서 정의된 윤활제 조성물을 선박 엔진에 적용하는 단계를 포함한다.

[0058] 상기 및 하기에 정의된 화학식 1의 구아니디늄계 이온성 액체는 윤활제 조성물의 세정 성질을 크게 향상시킨다.

[0059] 상기 및 하기에 정의된 화학식 1의 구아니디늄계 이온성 액체는 매우 효율적인 방식으로 엔진의 내부 부품의 청정성을 유지하고 청정성을 향상시킬 수 있게 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0060] 하나 이상의 특성에 이어지는 용어 "로 필수적으로 이루어진다"는 명시적으로 나열된 구성요소 또는 단계 외에, 본 기재의 성질 및 특성에 실질적으로 영향을 미치지 않는 구성요소 또는 단계가 본 기재의 공정 또는 물질에 포함될 수 있음을 의미한다.

[0061] 표현 "X 내지 Y를 포함하는"은 달리 명시적으로 언급되지 않는 한 경계를 포함한다. 상기 표현은 대상 범위에 X 및 Y 값과 X에서 Y까지의 모든 값이 포함됨을 의미한다.

[0062] "이온성 액체"는 유기 또는 무기 양이온 및 음이온이 있는 액체 상태의 염이다. 일반적으로 이온성 액체는 100 ℃ 미만의 융점을 갖는다.

[0063] "알킬"은 선형, 분지형 또는 환형일 수 있는 포화 하이드로카빌 사슬을 의미한다.

[0064] "알케닐"은 선형, 분지형 또는 환형일 수 있고 적어도 하나의 불포화, 바람직하게는 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 히드로카르빌 사슬을 의미한다.

[0065] "아릴"은 방향족 히드로카르빌 작용기를 의미한다. 상기 작용기는 단환식 또는 다환식일 수 있다. 아릴 기의 예로는 페닐, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌 및 테트라센을 언급할 수 있다.

[0066] "아랄킬"은 알킬 사슬에 연결된 방향족 탄화수소 작용기, 바람직하게는 단환식을 포함하는 히드로카르빌 라디칼을 의미하고, 아랄킬 기는 라디칼의 아릴 또는 알킬 부분을 통해 분자의 나머지 부분에 연결될 수 있다.

[0067] "히드로카르빌"은 알킬, 알케닐, 아릴, 아랄킬로부터 선택된 화합물 또는 화합물의 단편을 의미한다. 표시된 경우, 일부 히드로카르빌 기는 헤테로원자를 포함한다.

[0068] "알칸디일"은 별개의 탄소 원자에서 2개의 수소 원자를 제거함으로써 지방족 탄화수소로부터 유도된 2가 라디칼을 의미한다. 달리 명시되지 않는 한, 이러한 알칸디일은 치환된 알칸디일을 포함한다.

[0069] 구아니디늄계 이온성 액체

[0070] 이온성 액체는 유기 양이온과 유기 또는 무기 음이온 중 어느 하나로 구성된 유기 염이다. 양이온 및 음이온은 원하는 성질을 가진 이온성 액체를 얻기 위해 다양할 수 있다. 본 기재에 따르면, 구아니디늄계 이온성 액체는 구아니디늄 양이온과 유기 음이온의 염이다.

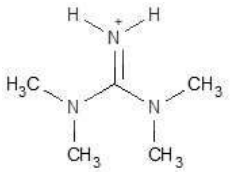
[0071] 구아니디늄계 이온성 액체는 하기 화학식 1의 화합물로부터 선택된다:

[0072] (화학식 1)

[0073] $[CAT^+][X^-]$

[0074] 여기서 $[CAT^+]$는 1,1,3,3-테트라메틸구아니디늄(화학식 1a)을 나타내며,

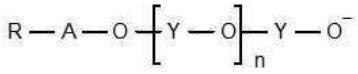
[0075] [화학식 1a]

[0076] 

[0077] 그리고, $[X^-]$는 하나 이상의 음이온 종을 나타낸다.

[0078] 바람직하게는, 화학식 1에서, $[X^-]$는 하기 화학식 2의 화합물로부터 선택된 반대 이온을 나타내며:

[0079] (화학식 2)

[0080] 

[0081] 여기서

[0082] - A는 6 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는 아릴 기를 나타내고;

[0083] - R은 수소, 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형, 알킬 또는 알케닐 기 및 6 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아릴 기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0084] - Y는 1 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알칸디일 기를 나타내며; 그리고

[0085] - n은 1 내지 20의 정수를 나타낸다.

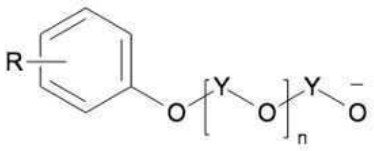
[0086] **A 기:**

[0087] 화학식 2에서, A는 6 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는 아릴기를 나타낸다.

[0088] 예를 들어, A는 페닐 또는 나프틸 기를 나타낼 수 있다.

[0089] 바람직한 구현 예에 따르면, A는 페닐 기를 나타내고 반대 이온 [X-]은 하기 화학식 2a에 해당된다:

[0090] (화학식 2a)



[0091]

[0092] **R 기:**

[0093] 기 R은 수소, 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알킬 또는 알케닐 기 및 6 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아릴 기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0094] 바람직하게는, R은 수소, 1 내지 30개, 바람직하게는 1 내지 24개, 더욱 바람직하게는 1 내지 18개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알킬 또는 알케닐 기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0095] 일 구현 예에 따르면, R은 기 A 및 R의 탄소 원자의 총 수가 30 이하, 바람직하게는 24 이하, 보다 바람직하게는 20 이하가 되도록 선택된다.

[0096] 보다 바람직하게는, R은 1 내지 18개, 바람직하게는 1 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알킬 기를 나타낸다.

[0097] 예를 들어, 제한 없이, R은 이소프로필, n-프로필, 이소부틸, tert-부틸, n-부틸, tert-펜틸, n-펜틸, n-헥실, tert-헥실, n-헵틸, tert-헵틸, n-옥틸, tert-옥틸, 2-에틸 헥실, n-노닐, tert-노닐 및 도데실로 이루어진 군 중에서 선택될 수 있다.

[0098] 화학식 2a에서, 기 R은 파라, 오르토 또는 메타 위치에 있을 수 있다.

[0099] 바람직한 구현 예에 따르면, 화학식 2a에서, R은 파라 위치에 있다.

[0100] **Y 기:**

[0101] 화학식 2에서, Y는 1 내지 6개, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알칸디일 기를 나타낸다.

[0102] 예를 들어, Y는 $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$, $-CH(CH_3)-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-$로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0103] 유리하게는, Y는 $-CH_2-CH_2-$를 나타낸다.

[0104] **정수 n:**

[0105] 화학식 2에서, n은 1 내지 20의 정수를 나타낸다. 바람직하게는, n은 1 내지 15, 보다 바람직하게는 1 내지 12의 정수를 나타낸다.

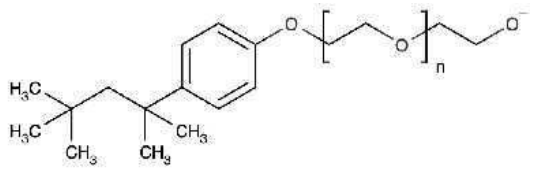
[0106] 유리하게는, 화학식 2에서, n은 4 내지 12, 바람직하게는 6 내지 10의 정수를 나타낸다.

[0107] 더 유리하게는, 상기 정의된 바와 같은 정수 n 및 기 Y는 이들이 함께 폴리알콕시 사슬을 형성하도록 선택되며, 여기서 탄소 원자의 총 수는 40 이하, 바람직하게는 30 이하이다.

[0108] 훨씬 더 유리하게는, 상기 정의된 바와 같은 정수 n 및 기 Y는 이들이 함께 200 내지 600 g mol^{-1}, 바람직하게는 300 내지 500 g mol^{-1}을 포함하는 평균 분자량을 갖는 폴리알콕시 사슬을 형성하도록 선택된다.

[0109] 바람직한 구현 예에 따르면, 반대 이온 [X-]은 화학식 2b에 해당된다:

[0110] (화학식 2b)



[0111]

[0112] 여기서 n은 6과 10 사이에 포함된다.

[0113] 보다 바람직한 구현 예에 따르면, [X-]는 n = 8 내지 9인 화학식 2b의 tert-옥틸페닐폴리에톡시에탄올레이트이다.

[0114] 화학식 1 및 2의 분자는 예를 들어 문헌[M. G. Bogdanov et al., Z. Naturforsch. 2010, 65b, 37 - 48; Y. Gao et al., Inorg. Chem. 2005, 44, 1704-1712에 예시된 바와 같이, 당업자에게 공지된 임의의 방법으로 제조할 수 있다. 예시 합성은 실험 부분에 개시되어 있다.

[0115] 윤활제 조성물에 사용되기 위해서는 구아니디늄계 이온성 액체는 바람직하게는 윤활제 조성물의 대부분을 차지하는 기유에 용해되어야 한다. 화합물은 실온에서 기유 중량에 대해 적어도 0.01 중량%의 농도로 가용화될 수 있을 때 지용성(oil-soluble)이다. 구아니디늄계 이온성 액체가 지용성인지 확인하기 위해 실험 부분에서 테스트를 개시한다.

[0116] 유리하게는, 윤활제 조성물의 총 중량에 대한 화학식 1의 구아니디늄계 이온성 액체의 중량 백분율은 이들 화합물에 의해 제공되는 BN이 윤활제 그램당 적어도 0.5밀리그램의 칼륨, 바람직하게는 윤활제 조성물의 총 BN에 대해 윤활제 그램당 적어도 2밀리그램의 칼륨, 더욱 바람직하게는 그램당 적어도 3밀리그램의 칼륨, 더욱 더 바람직하게는 그램당 3 내지 40밀리그램의 칼륨의 기여를 나타내도록 선택된다.

[0117] 유리하게는, 윤활제 조성물의 총 중량에 대한 구아니디늄계 이온성 액체의 중량%는 지용성 구아니디늄계 이온성 액체에 의해 제공되는 BN이 상기 윤활제 조성물의 총 BN의 적어도 3%, 바람직하게는 적어도 5%, 바람직하게는 10 내지 50%를 나타내도록 선택된다.

[0118] 본 기재의 바람직한 구현 예에서, 윤활제 조성물의 총 중량에 대한 상기 기재된 바와 같은 화학식 1의 구아니디늄계 이온성 액체의 중량 백분율은 0.05 내지 15%, 바람직하게는 0.1 내지 12%, 유리하게는 0.5 내지 10%, 더욱 더 바람직하게는 1 내지 8%의 범위이다.

[0119] 윤활제 조성물

[0120] 본 기재는 또한 윤활유(또는 윤활제) 조성물에서 첨가제로서 상기 개시된 구아니디늄계 이온성 액체의 용도에 관한 것이다.

[0121] 본 기재는 또한 이러한 첨가제를 포함하는 2행정 및 4행정 선박 엔진용 윤활제 조성물에 관한 것이다.

[0122] 유리하게는, 상기 윤활제 조성물은:

[0123] · 30.0 내지 99.95%의 적어도 하나의 기유,

[0124] · 0.05 내지 15.0%의 적어도 하나의 상기 정의된 바와 같은 화학식 1의 구아니디늄계 이온성 액체를 포함하며, 바람직하게는 이들로 필수적으로 이루어지며,

[0125] 백분율은 조성물의 총 중량에 대한 성분의 중량으로 정의된다.

[0126] 훨씬 더 유리하게는, 상기 윤활제 조성물은:

[0127] · 50.0 내지 99.0%의 적어도 하나의 기유,

[0128] · 1.0 내지 10.0%의 상기 정의된 바와 같은 화학식 1의 적어도 하나의 구아니디늄계 이온성 액체를 포함하며, 바람직하게는 이들로 필수적으로 이루어지며,

[0129] 백분율은 조성물의 총 중량에 대한 성분의 중량으로 정의된다.

[0130] 또 다른 바람직한 구현 예에 따르면, 본 기재는 바람직하게는 다음을 포함하는, 바람직하게는 다음으로 필수적으로 이루어지는 윤활제 조성물에 관한 것이다:

[0131] · 적어도 하나의 기유,

[0132] · 적어도 하나의 상기 정의된 바와 같은 화학식 1의 구아니디늄계 이온성 액체 화합물

[0133] · 20 내지 450 mg KOH/g의 ASTM D2896에 따른 총 염기가를 갖는 중성 및 과염기성 세제로부터 선택된 적어도 하나의 세제.

[0134] 유리하게는, 상기 구현 예에 따르면, 윤활제 조성물은:

[0135] · 적어도 하나의 기유 30.0 내지 94.0%,

[0136] · 상기 정의된 바와 같은 화학식 1의 적어도 하나의 구아니디늄계 이온성 액체 0.05 내지 15%,

[0137] · 20 내지 450 mg KOH/g의 ASTM D2896에 따른 총 염기가를 갖는 중성 및 과염기성 세제로부터 선택된 적어도 하나의 세제 1 내지 35%를 포함하며, 바람직하게는 이들로 필수적으로 이루어지며,

[0138] 백분율은 조성물의 총 중량에 대한 성분의 중량으로 정의된다.

[0139] 유리하게는, 윤활제 조성물은:

[0140] · 적어도 하나의 기유 50 내지 90%,

[0141] · 상기 정의된 화학식 1의 적어도 하나의 구아니디늄계 이온성 액체 1 내지 10%,

[0142] · 20 내지 450의 ASTM D2896에 따른 총 염기가를 갖는 중성 및 과염기성 세제로부터 선택된 적어도 하나의 세제 5 내지 35%를 포함하며, 바람직하게는 이들로 필수적으로 이루어지며,

[0143] 백분율은 조성물의 총 중량에 대한 성분의 중량으로 정의된다.

[0144] 기유

[0145] 일반적으로, 본 기재에 따른 윤활유 조성물은 제1 성분으로서 "기유"라고도 하는 윤활 점도의 오일을 포함한다. 본원에서 사용하기 위한 기유는 예를 들어 엔진 오일, 선박용 실린더유, 작동유, 예를 들어 유압 오일, 기어 오일, 변속기 유체, 예를 들어 자동 변속기 유체, 터빈 윤활제, 트렁크 피스톤 엔진 오일, 압축기 윤활제, 금속 가공 윤활제 및 기타 윤활유 및 그리스 조성물과 같은 임의의 적용을 위한 윤활유 조성물을 제형화하는데 사용되는 윤활 점도의 임의의 현재 공지되거나 이후에 발견된 오일일 수 있다.

[0146] 유리하게는, 본 기재에 따른 윤활제 조성물은 선박용 엔진 윤활유 조성물이고, 바람직하게는 2행정 선박용 엔진 윤활유 조성물이다.

[0147] 일반적으로, 본 기재에 따른 윤활제 조성물의 제형화에 사용되는 "기유"라고도 하는 오일은 광물, 합성 또는 식물 기원의 오일 및 이들의 혼합물일 수 있다. 본 출원에 일반적으로 사용되는 광유 또는 합성유는 아래 표에 요약된 API 분류에 정의된 분류 중 하나에 속한다.

[0148] (표)

[0149]

	포화 물질 함량 (중량%)	황 함량 (중량%)	점도 지수
그룹 1 광유	<90%	>0.03%	80 ≦ VI < 120
그룹 2 수소화분해유	≧90%	≦0.03%	80 ≦ VI < 120
그룹 3 수소화이성화유	≧90%	≦0.03%	≧120
그룹 4	PAOs		
그룹 5	기본 그룹 1 내지 4 에 포함되지 않는 다른 염기		

[0150] 그룹 1의 이들 광유는 선택된 나프텐계 또는 파라핀계 원유를 증류한 후 용매 추출, 용매 또는 촉매적 탈납, 수소화 처리 또는 수소화와 같은 방법으로 이들 증류액을 정제하여 얻을 수 있다.

[0151] 그룹 2 및 3의 오일은 보다 엄격한 정제 방법, 예를 들어 수소화처리, 수소화분해, 수소화 및 촉매적 탈랍의 조합으로 얻을 수 있다. 그룹 4 및 5의 합성 염기의 예에는 폴리-알파 올레핀, 폴리부텐, 폴리이소부텐, 알킬벤젠이 포함된다.

[0152] 이러한 기유는 단독으로 또는 혼합물로 사용할 수 있다. 광유는 합성유와 조합될 수 있다.

[0153] 본 기재의 윤활제 조성물은 SAEJ300 분류에 따른 SAE-20, SAE-30, SAE-40, SAE-50 또는 SAE-60의 점도 등급을 갖는다.

[0154] 등급 20 오일은 100℃에서 5.6 내지 9.3 ㎟/s의 동점도를 갖는다.

[0155] 등급 30 오일은 100℃에서 9.3 내지 12.5 ㎟/s의 동점도를 갖는다.

[0156] 등급 40 오일은 100℃에서 12.5 내지 16.3 ㎟/s의 동점도를 갖는다.

[0157] 등급 50 오일은 100℃에서 16.3 내지 21.9 ㎟/s의 동점도를 갖는다.

[0158] 등급 60 오일은 100℃에서 21.9 내지 26.1 ㎟/s의 동점도를 갖는다.

[0159] 바람직하게는, 윤활제 조성물은 실린더 윤활제이다.

[0160] 유리하게는, 본 기재의 윤활제 조성물 중 기유의 양은 윤활제 조성물의 총 중량에 대해 30% 내지 99.95중량%, 바람직하게는 40% 내지 99%, 더욱 바람직하게는 50% 내지 94%이다.

[0161] 세제

[0162] 상기 정의된 바와 같은 화학식 1의 구아니디늄계 이온성 액체는 윤활제 조성물에서 세제의 역할을 한다. 더 적은 양의 금속 세제를 사용할 수 있다는 장점이 있다. 따라서, 본 기재에 따라 사용되는 이온성 액체는 저유황 연료 조성물 및 고유황 연료 조성물을 중화시키는 능력을 갖는 조성물에 접근할 수 있지만, 두 경우 모두 침착물의 형성을 피한다. 본 기재에 따르면, 본 기재의 구아니디늄계 이온성 액체는 이온성 액체의 부류에 속하지 않는 적어도 하나의 세제, 바람직하게는 적어도 하나의 금속 세제와 조합되어 우선적으로 사용된다.

[0163] 화학식 1의 구아니디늄계 이온성 액체 이외의 세제는 전형적으로 긴 친유성 탄화수소 사슬 및 친수성 헤드를 함유하는 음이온성 화합물이며, 여기서 결합된 양이온은 전형적으로 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 금속 양이온이다. 세제는 바람직하게는 카르복실산, 설포네이트, 살리실레이트, 나프텐산염, 뿐만 아니라 페네이트 염의 알칼리 금속 염 또는 알칼리 토금속(특히 바람직하게는 칼슘, 마그네슘, 나트륨 또는 바륨) 염으로부터 선택된다. 이들 금속 염은 세제의 음이온 기(들)에 대해 대략 화학량론적 양으로 금속을 함유할 수 있다. 이 경우 특정 염기성에도 기여하지만 비과염기 또는 "중성" 세제를 나타낸다. 이러한 "중성" 세제는 일반적으로 세제의 150 mg KOH/g 미만, 또는 100 mg KOH/g 미만, 또는 80 mg KOH/g 미만의, ASTM D2896에 따라 측정된 BN을 갖는다. 이러한 유형의 소위 중성 세제는 윤활 조성물의 BN에 부분적으로 기여할 수 있다. 예를 들어, 칼슘, 나트륨, 마그네슘, 바륨과 같은 알칼리 및 알칼리 토금속의 카르복실레이트, 설포네이트, 살리실레이트, 페네이트, 나프텐산염과 같은 중성 세제가 사용된다. 금속이 과량인 경우(세제의 음이온 기(들)에 대한 화학량론적 양을 초과하는 양), 이들은 소위 과염기성 세제이다. 이들의 BN은 높고, 150 mg KOH/g 세제보다 높고, 전형적으로 200 내지 700 mg KOH/g 세제, 바람직하게는 250 내지 450 mg KOH/g 세제이다. 과염기성 세제의 특성을 제공하는 과잉 금속은 오일에 불용성 금속 염, 예를 들어 탄산염, 수산화물, 옥살산염, 아세트산염, 글루탐산염, 바람직하게는 탄산염의 형태이다. 하나의 과염기성 세제에서 이러한 불용성 염의 금속은 지용성 세제의 금속과 같거나 다를 수 있다. 이들은 바람직하게는 칼슘, 마그네슘, 나트륨 또는 바륨으로부터 선택된다. 따라서 과염기성 세제는 오일에 용해성 금속염 형태의 세제에 의해 윤활 조성물에서 현탁액으로 유지되는 불용성 금속염으로 구성된 미셀 형태이다. 이러한 미셀은 하나 이상의 유형의 세제에 의해 안정화된 하나 이상의 유형의 불용성 금속 염을 함유할 수 있다. 단일 유형의 세제-가용성 금속염을 포함하는 과염기성 세제는 일반적으로 후자의 세제의 소수성 사슬의 성질에 따라 명명된다. 따라서 세제가 각각 페네이트, 살리실레이트, 설포네이트 또는 나프텐산인 경우 페네이트, 살리실레이트, 설포네이트, 나프텐산 유형이라고 한다. 미셀이 소수성 사슬의 특성에 따라 서로 다른 여러 유형의 세제를 포함하는 경우 과염기성 세제를 혼합 유형이라고 한다. 과염기성 세제 및 중성 세제는 카르복실레이트, 술포네이트, 살리실레이트, 나프텐산염, 페네이트 및 이들 유형의 세제 중 적어도 2를 조합한 혼합 세제로부터 선택될 수 있다. 과염기성 세제 및 중성 세제는 칼슘, 마그네슘, 나트륨 또는 바륨, 바람직하게는 칼슘 또는 마그네슘으로부터 선택된 금속계 화합물을 포함한다. 과염기성 세제는 알칼리 및 알칼리 토금속의 탄산염, 바람직하게는 탄산칼슘의 군으로부터 선택된 금속 불용성 염에 의해 과염기화될 수 있다. 윤활 조성물은 상기 정의된 바와 같은 적어도 하나의 과염기성 세제 및 적어도 하나의 중성 세

제를 포함할 수 있다.

[0164] 유리하게는, 본 기재에 따른 조성물은 1 내지 35중량%의 세제, 더욱 유리하게는 5 내지 35%, 바람직하게는 8 내지 35%, 더욱 더 바람직하게는 10 내지 35%의 세제를 포함하며, 이들 백분율은 윤활제 조성물의 총 중량과 관련하여 이온성 액체 이외의 세제의 중량 기준이다.

[0165] 바람직하게는 본 기재에 따른 조성물은 1 내지 35중량%의 세제, 보다 유리하게는 5 내지 35%, 바람직하게는 8 내지 35%, 더욱 더 바람직하게는 10 내지 35%의 세제를 포함하며, 이들 백분율은 윤활제 조성물의 총 중량과 관련하여 이온성 액체 이외의 중성 및 과염기성의 중량 기준이며, 바람직하게는 20 내지 450 mg KOH/g의 ASTM D2896에 따른 총 염기가를 갖는 중성 및 과염기성 세제로부터 선택된다.

[0166] 유리하게는, 윤활제의 총 중량에 대한 중성 및 과염기성 세제의 중량 백분율은 이온성 액체 이외의 중성 및 과염기성 세제에 의해 제공되는 BN이 상기 윤활제 조성물의 총 BN에 대해 윤활제 그램당 최대 70mg의 칼륨, 바람직하게는 윤활제 그램당 5 내지 70mg의 칼륨, 더욱 바람직하게는 윤활제 그램당 칼륨 20 내지 40mg의 칼륨의 기여를 나타내도록 선택된다.

[0167] 첨가제:

[0168] 조성물의 고온 및 저온 점도를 모두 증가시키는 역할을 하는 하나 이상의 증점 첨가제, 또는 점도 지수(VI)를 개선하는 첨가제에 의해 상기 기재된 기유를 전부 또는 부분적으로 대체하는 것이 선택적으로 가능하다.

[0169] 본 기재의 윤활제 조성물은 특히 당업자에 의해 자주 사용되는 것들 중에서 선택되는 적어도 하나의 임의의 첨가제를 포함할 수 있다.

[0170] 일 구현 예에서, 윤활제 조성물은 내마모 첨가제, 지용성 지방 아민, 중합체, 분산 첨가제, 소포 첨가제 또는 이들의 혼합물 중에서 선택된 임의의 첨가제를 추가로 포함한다.

[0171] 중합체는 전형적으로 2000 내지 50,000 달톤(Mn)의 저분자량을 갖는 중합체이다. 중합체는 PIB(2000 Dalton), 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트(30000 Dalton), 올레핀 공중합체, 올레핀 및 알파-올레핀 공중합체, EPDM, 폴리부텐, 고분자량(점도 100℃>150))을 갖는 폴리 알파-올레핀, 수소화 또는 비수소화 스티렌-올레핀 공중합체 중에서 선택된다.

[0172] 내마모 첨가제는 표면에 흡착된 보호 필름을 형성하여 마찰로부터 표면을 보호한다. 가장 일반적으로 사용되는 것은 아연 디티오포스페이트 또는 ZnDTP이다. 또한, 이 범주에는 다양한 인, 황, 질소, 염소 및 붕소 화합물이 있다. 다양한 내마모 첨가제가 있지만 가장 널리 사용되는 범주는 금속 알킬티오포스페이트, 특히 아연 알킬티오포스페이트, 보다 구체적으로 아연 디알킬 디티오포스페이트 또는 ZnDTP와 같은 황 인 첨가제의 범주이다. 바람직한 화합물은 화학식 $Zn((SP(S)(OR_1)(OR_2))_2$의 화합물이며, 여기서 R_1 및 R_2는 바람직하게는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기이다. ZnDTP는 일반적으로 윤활 조성물의 총 중량에 대해 약 0.1 내지 2 중량%의 수준으로 존재한다. 아민 포스페이트, 황화 올레핀을 포함하는 폴리설파이드 또한 널리 사용되는 내마모 첨가제이다. 또한 예를 들어 금속 디티오카바메이트, 특히 몰리브덴 디티오카바메이트와 같이, 윤활 조성물 내의 질소 및 황 유형 내마모 및 극압 첨가제를 선택적으로 찾을 수 있다. 글리세롤 에스테르는 또한 내마모 첨가제이다. 모노-, 디- 및 트리올레이트, 모노팔미테이트 및 모노미리스테이트가 언급될 수 있다. 내마모 첨가제는 윤활 조성물의 총 중량에 대해 0.01 내지 6중량%, 바람직하게는 0.1 내지 4중량% 범위이다.

[0173] 분산제는 특히 해양 분야에 적용하기 위한 윤활 조성물의 제형에 사용되는 잘 알려진 첨가제이다. 이들의 주요 역할은 엔진에서 윤활제를 사용하는 동안 윤활제에 처음 존재하거나 나타나는 입자를 현탁액 상태로 유지하는 것이다. 이들은 입체 장애를 이용하여 응집을 방지한다. 이들은 또한 중화에 시너지 효과를 가질 수 있다. 윤활제 첨가제로 사용되는 분산제는 일반적으로 50 내지 400개의 탄소 원자를 함유하는 비교적 긴 탄화수소 사슬과 관련된 극성기를 함유한다. 극성기는 일반적으로 적어도 하나의 질소, 산소 또는 인 원소를 함유한다. 숙신산에서 유래된 화합물은 윤활 첨가제의 분산제로서 특히 유용하다. 또한, 특히 숙신산 무수물과 아민의 축합에 의해 얻어지는 숙신이미드, 숙신산 무수물과 알코올 또는 폴리올의 축합에 의해 얻어지는 숙신산 에스테르가 또한 사용된다. 이어서, 이들 화합물을 황, 산소, 포름알데히드, 카르복실산 및 붕소-함유 화합물 또는 아연을 비롯한 다양한 화합물로 처리하여 예를 들어 붕산화 숙신이미드 또는 아연-차단된 숙신이미드를 생성할 수 있다. 알킬 그룹, 포름알데히드 및 1차 또는 2차 아민으로 치환된 페놀의 중축합에 의해 얻어지는 만니히 염기도 윤활제의 분산제로 사용되는 화합물이다. 본 기재의 일 구현 예에서, 분산제 함량은 윤활 조성물의 총 중량에 대해 0.1 중량% 이상, 바람직하게는 0.5 내지 2 중량%, 유리하게는 1 내지 1.5 중량%일 수 있다. PIB 숙신

이미드 계열의 분산제(예: 붕소화 또는 아연 차단)를 사용할 수 있다.

[0174] 다른 선택적인 첨가제는 소포제, 예를 들어 폴리디메틸실록산, 폴리아크릴레이트와 같은 극성 중합체에서 선택될 수 있다. 이들은 또한 산화방지제 및/또는 방청 첨가제, 예를 들어 유기금속 세제 또는 티아디아졸로부터 선택될 수 있다. 이들 첨가제는 당업자에게 공지되어 있다. 이들 첨가제는 일반적으로 윤활 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 5%의 중량 함량으로 존재한다.

[0175] 일 구현 예에서, 본 기재에 따른 윤활제 조성물은 지용성 지방 아민을 추가로 포함할 수 있다.

[0176] 본 기재의 윤활제 조성물에 함유된 상기 정의된 바와 같은 선택적인 첨가제는 특히 기유에 그의 별개의 첨가를 통해 별도의 첨가제로서 윤활제 조성물에 혼입될 수 있다. 그러나, 이들은 또한 선박용 윤활제 조성물을 위한 첨가제 농축물에 통합될 수 있다.

[0177] 윤활제 조성물의 제조 방법

[0178] 본 기재는 기유를 상기 정의된 바와 같은 화학식 1의 구아니디늄계 이온성 액체 성분, 및 선택적으로 첨가제와 혼합하는 단계를 포함하는, 상기 개시된 바와 같은 윤활제 조성물, 특히 선박용 윤활제의 제조 방법을 제공한다.

[0179] 윤활제 조성물의 성질

[0180] 상기 개시된 성분은 유리하게는 하기 특성을 갖는 조성물을 제공하도록 제형화된다:

[0181] 유리하게는, 상기 조성물은 5 mg KOH/g 초과의 ASTM D2896에 따른 총 염기가(TBN) 값을 갖는다. 바람직하게는, 상기 조성물은 10 내지 140 mg KOH/g, 더 양호하게는 15 내지 75 mg KOH/g, 더 바람직하게는 20 내지 60 mg KOH/g의 총 염기가(TBN) 값을 갖는다.

[0182] 바람직하게는, 본 기재에 따른 윤활제 조성물은 100℃에서 5.6 ㎟/s 이상 및 21.9 ㎟/s 이하, 바람직하게는 12.5 ㎟/s 이상 및 21.9 ㎟/s 이하, 더 바람직하게는 14.3 ㎟/s 이상 및 21.9 ㎟/s 이하, 유리하게는 16.3 및 21.9 ㎟/s 사이에 포함되는 동점도를 가지며, 여기서 100℃에서의 동점도는 ASTM D 445에 따라 평가된다.

[0183] 바람직하게는, 본 기재에 따른 윤활제 조성물은 실린더 윤활제이다.

[0184] 훨씬 더 유리하게는, 상기 윤활 조성물은 2행정 디젤 선박 엔진용 실린더유가고 16.3 내지 21.9 ㎟/s를 포함하는 100℃에서의 동점도와 동등한 점도계 등급 SAE-50을 갖는다.

[0185] 전형적으로, 2행정 선박용 디젤 엔진용 실린더 윤활제의 통상적인 제형은 등급 SAE 40 내지 SAE 60, 우선적으로 SAE 50(SAE J300 분류에 따름)이고 적어도 50중량%의 광물성 및/또는 예를 들어 API 그룹 1 분류의 선박 엔진에서의 사용에 적합한 합성 기원 윤활 기유를 포함한다.

[0186] 이러한 점도는 첨가제 및 기유, 예를 들어 중성 용매(Neutral Solvent)(예: 150 NS, 500 NS 또는 600 NS) 염기와 같은 그룹 1의 광물 염기를 함유하는 기유 및 광택 원료를 혼합하여 얻을 수 있다. 첨가제와의 혼합물로서 선택된 SAE 등급과 양립할 수 있는 점도를 갖는 광물, 합성 염기 또는 식물 기원 염기의 임의의 다른 조합을 사용할 수 있다.

[0187] 본 출원인은 BN의 상당 부분이 지용성 구아니디늄계 이온성 액체에 의해 제공되는 실린더 윤활제를 제형화하는 동시에 동등한 BN을 갖는 표준 제형과 비교하여 성능 수준을 유지하는 것이 가능하다는 것을 발견했다.

[0188] 여기서 문제가 되는 성능은 특히 이후 실시 예에서 설명하는 엔탈피 테스트를 사용하여 측정한 황산을 중화하는 능력이다.

[0189] 선택적으로 과염기성 및 중성 세제와 조합하여 부품의 마모를 초래하는 단단한 침착물을 형성하지 않는 지용성 구아니디늄계 이온성 액체에 의해 제공되는 대안적인 BN 덕분에, 본 기재에 따른 실린더 윤활제는 고유황 연료유 및 저유황 연료유용 두 가지 모두에 적합하다.

[0190] 화학식 1의 구아니디늄계 이온성 액체 및 이를 포함하는 윤활제 조성물의 용도

[0191] 본 기재는 또한 엔진, 바람직하게는 선박 엔진을 윤활하기 위한 상기 정의된 바와 같은 화학식 1의 구아니디늄계 이온성 액체의 용도에 관한 것이다. 구체적으로, 본 기재는 2행정 선박 엔진 및 4행정 선박 엔진, 보다 바람직하게는 2행정 선박 엔진을 윤활하기 위한 상기 정의된 바와 같은 화학식 1의 구아니디늄계 이온성 액체의 용도에 관한 것이다.

[0192] 특히, 화학식 1의 구아니디늄계 이온성 액체는 2행정 엔진 및 4행정 선박 엔진, 보다 바람직하게는 2행정 엔진을 윤활하기 위해 실린더유 또는 시스템 오일로서 윤활제 조성물에 사용하기에 적합하다.

[0193] 본 기재는 특히 윤활제 조성물, 특히 선박용 윤활제에서 세제 첨가제로서의 본 기재의 구아니디늄계 이온성 액체의 용도에 관한 것이다.

[0194] 특히, 화학식 1의 구아니디늄계 이온성 액체는 윤활제 조성물, 특히 선박용 윤활제에 사용되어 침착물의 형성을 감소 및/또는 제한 및/또는 방지 및/또는 지연시키고(청정성 유지 효과) 및/또는 선박 엔진의 내부 부품에 이미 존재하는 침착물을 줄인다(청정성 향상 효과).

[0195] 본 기재의 다른 관점에 따르면, 본 기재의 구아니디늄계 이온성 액체는 윤활제 조성물, 특히 선박용 윤활제에서 부식 방지 첨가제로서 사용된다.

[0196] 본 기재는 또한 2행정 엔진 및 4행정 선박용 엔진, 보다 바람직하게는 2행정 엔진을 윤활하기 위한 화학식 1의 구아니디늄계 이온성 액체 및 기유를 포함하는 전술한 윤활제 조성물의 용도에 관한 것이다.

[0197] 특히, 전술한 윤활제 조성물은 선박 엔진, 바람직하게는 2행정 선박 엔진에서 침착물의 형성을 감소 및/또는 제한 및/또는 방지 및/또는 지연(청정성 유지 효과) 및/또는 상기 선박 엔진의 내부 부품에 이미 존재하는 침착물을 감소시키기 위해(청정성 향상 효과) 사용된다.

[0198] 본 기재의 또 다른 관점에 따르면, 본 기재의 윤활제 조성물은 부식을 감소 및/또는 제한 및/또는 방지 및/또는 지연시키기 위해 선박 엔진, 바람직하게는 2행정 선박 엔진에 사용된다.

[0199] 본 기재는 또한 2행정 선박 엔진 및 4행정 선박 엔진, 보다 바람직하게는 2행정 선박 엔진을 윤활하는 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 상기 선박 엔진에 구아니디늄계 이온성 액체 또는 전술한 윤활제 조성물을 적용하는 단계를 포함한다.

[0200] 본 기재는 특히 침착물의 형성을 감소 및/또는 제한 및/또는 방지 및/또는 지연 및/또는 연소 엔진의 내부 부품에 이미 존재하는 침착물을 감소시키는 방법에 관한 것으로, 여기서 상기 방법은 적어도 상기한 바와 같은 구아니디늄계 이온성 액체 또는 윤활제 조성물을 상기 엔진에 적용하는 단계를 포함한다.

[0201] 본 기재는 또한 선박 엔진의 내부 부품에서 부식을 감소 및/또는 제한 및/또는 방지 및/또는 지연시키는 방법에 관한 것으로, 여기서 상기 방법은 적어도 구아니디늄계 이온성 액체 또는 상기 개시된 바와 같은 윤활제 조성물을 상기 엔진에 적용하는 단계를 포함한다.

[0202] 특히, 상기 구아니디늄계 이온성 액체 또는 윤활제 조성물은 전형적으로 펄스 윤활 시스템에 의해 또는 이온성 액체 또는 조성물을 2행정 엔진 윤활용 인젝터를 통해 피스톤의 링 팩에 분무함으로써 실린더 벽에 적용된다. 실린더 벽에 본 기재에 따른 윤활제 조성물을 적용하면 부식에 대한 보호가 증가하고 엔진 청정도가 향상되는 것으로 관찰되었다.

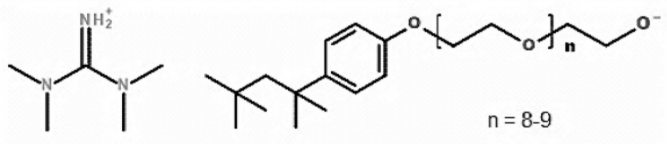
[0203] **실시 예**

[0204] 재료 및 방법:

[0205] 1,1,3,3-테트라메틸구아니딘(CAS 80-70-6)은 Merck로부터 입수가능하다.

[0206] tert-옥틸페닐폴리에톡시에탄올(CAS 9002-93-1)은 Merck로부터 입수가능하다.

[0207] I- 1,1,3,3-테트라메틸구아니디늄 tert-옥틸페닐폴리에톡시에탄올레이트(IL1)의 합성

[0208] 

[0209] 메탄올 1.5L에 1,1,3,3-테트라메틸구아니딘 345.6g(3mol)을 0℃에서 교반하면서 천천히 첨가하였다. 용액을 실온으로 가온한 다음, 피스톤 펌프를 사용하여 2시간에 걸쳐 냉각하면서 tert-옥틸페닐폴리에톡시에탄올 1875g(3mol)을 천천히 첨가하였다. 반응 혼합물의 온도는 항상 20℃ 미만으로 유지하였다. 첨가 완료 후, 반응 혼합물을 실온에서 24시간 동안 교반한 다음, 매질의 pH를 1,1,3,3-테트라메틸구아니딘 또는 tert-옥틸페닐폴리에톡시에탄올의 첨가를 통해 pH=11로 조정하였다. 상기 혼합물에 활성탄 60ml를 첨가하고 실온에서 13시간

동안 더 격렬하게 교반하였다. 목탄을 유리 프릿 필터로 여과하고 용매를 38℃에서 감압하에 증발시켰다. 얻어진 연황색 오일을 Karl-Fischer 적정으로 측정했을 때 수분 함량이 0.1% 미만이 될 때까지 10^{-2} mbar의 진공하에 35℃에서 추가로 건조시켰다.

[0210] IL1의 염기가는 ASTM D2896에 따라 61mg KOH/g이다.

[0211] 용해도 테스트:

[0212] 구아니디늄계 이온성 액체가 지용성인지 확인하기 위해 다음 테스트를 수행했다.

[0213] IL1 및 기유를 포함하는 윤활제 조성물 100mL를 2개의 반응 튜브에 도입한다. 튜브 중 하나는 실온(15 내지 25 ℃)에서 유지하고 다른 반응 튜브는 60 ℃의 오븐에 넣는다.

[0214] 3개월 후, 두 반응 튜브의 윤활제 조성물은 맑았다. 따라서, 제조된 이온성 액체 IL1은 오일에 용해된다.

[0215] II- 윤활제 조성물의 제조:

[0216] 윤활제 조성물은 기유와 하기 표 1에 열거된 첨가제를 60℃에서 해당 비율로 혼합하여 제조한다. 백분율은 조성물의 총 중량에 대한 중량 백분율에 해당한다.

[0217] 조성물 C1은 비교 예이다. 조성물 C2는 본 기재에 따른 것이다.

[0218] (표 1) 윤활제 조성물의 제형

표 1

[0219]

조성물	C1	C2
기유 (1) (%)	89.67	88.97
IL1 (%)		2
Dtg 1 (2) (%)	4.6	4
Dtg 2 (2) (%)	5.7	5
AF (3) (%)	0.03	0.03
TBN (ASTM D2896 에 따른 조성물의 mg KOH/g 의 총 염기가	25.1	23.6

[0220] (1) ASTM D7279에 따라 측정한 40℃에서의 점도가 112 cSt인 그룹 I 광유 600NS

[0221] (2) 세제: Dtg1: TBN의 살리실레이트 = ASTM D2896에 따른 225 mg KOH/g, Dtg 2: TBN의 페네이트 = ASTM D2896에 따른 260 mg KOH/g

[0222] (3) AF: 소포제.

[0223] III- 테스트 방법 1: 윤활제 조성물의 내열성 및 세정성:

[0224] 본 기재에 따른 윤활제 조성물의 내열성은 노화된 오일에 대한 ECBT 테스트를 수행함으로써 평가된다.

[0225] 원리: 따라서 윤활제 조성물 C1의 내열성은 노화된 오일에 대한 ECBT 테스트에 의해 평가되었으며, 이를 통해 주어진 조건에서 생성된 침착물의 질량(mg)이 결정된다. 이 질량이 낮을수록 내열성이 좋아져 엔진의 청정도가 좋아진다.

[0226] 이 테스트는 엔진의 고온 부분, 특히 피스톤의 상단에 주입될 때 윤활제 조성물의 거동을 시뮬레이션한다.

[0227] 사용 장비: 테스트는 310 ℃의 온도에서 수행되었다. 피스톤의 형태를 시뮬레이션하는 알루미늄 비커를 사용한다. 비이커를 유리 용기에 넣었다. 윤활제 조성물이 약 60℃의 제어된 온도에서 유지된다. 윤활제는 윤활제에 부분적으로 잠긴 금속 브러시가 장착된 이러한 용기에 넣었다. 상기 브러시는 1000 rpm의 속도로 회전 운동

으로 구동되어 비이커의 내부 표면에 윤활제가 투영된다. 비이커는 열전쌍에 의해 조절되는 가열 전기 저항에 의해 310 ℃의 온도로 유지되었다. 윤활제의 이러한 투영은 12시간 동안 테스트 내내 계속되었다.

[0228] 이 절차를 통해 피스톤 링 어셈블리에 침착물 형성을 시뮬레이션할 수 있다. 결과는 비이커에서 mg 단위로 측정된 침착물의 중량이다.

[0229] 상기 테스트에 대한 자세한 설명은 Jean-Philippe ROMAN의 "Research and Development of Marine Lubricants in ELF ANTAR France- The relevance of lab tests in Simulating field performance", Marine Propulsion Conference 2000-Amsterdam-200년 3월 29-30일 간행물에 나와 있다.

[0230] 결과: 본 기재에 따른 윤활제 C2는 267mg의 침착물을 제공하는 반면 비교 윤활제 C1은 499mg의 침착물을 제공한다.

[0231] 따라서, 본 기재에서 정의하는 이온성 액체는 모터 조각에 침착물을 감소시킬 수 있어 세정 효과가 있다.

[0232] IV: 테스트 방법 2: 부식 방지 특성:

[0233] 사용 장비: 테스트된 화합물의 부동태화를 평가하는 데 사용되는 장치는 적절한 크기(일반적으로 500 내지 1000 mL)의 비이커, 핫 플레이트와 같은 온도 조절 장치 및 시편 지지 시스템으로 구성된다. 마그네틱 교반기 등의 적절한 교반 기구로 윤활제 200mL를 연속적으로 혼합한다. 주입 주사기 또는 펌프를 사용하여 잘 정의된 양의 황산을 윤활제에 한 방울씩 추가하여 금속 테스트 샘플을 심각한 산성 부식 조건에 노출시킨다. 황산의 양은 오일의 TBN의 90%가 중화되도록 결정된다.

[0234] 부식의 영향은 금속 시편의 시각적 변화에 의해 결정된다.

[0235] 결과: 상기 기재된 조성물 C1 및 C2로 수득된 결과를 하기 표 3에 나타내었다. 부식은 1에서 5까지의 척도로 평가된다. 1은 테스트 샘플이 매우 부식되었음을 의미하고 5는 거의 부식되지 않거나 전혀 부식되지 않음을 의미한다.

표 3

[0236]

조성물	C1	C2
관찰된 부식	1	4