

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁷
C10M 129/76
C07C 69/84
C10L 1/18

(45) 공고일자 2001년05월02일
(11) 등록번호 10-0287585
(24) 등록일자 2001년01월30일

(21) 출원번호	10-1995-0705610	(65) 공개번호	특 1996-0703161
(22) 출원일자	1995년 12월 11일	(43) 공개일자	1996년 06월 19일
번역문제출일자	1995년 12월 11일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP 94/00944	(87) 국제공개번호	WO 94/29264
(86) 국제출원일자	1994년 06월 10일	(87) 국제공개일자	1994년 12월 22일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 국내특허 : 오스트레일리아 캐나다 대한민국 미국		
(30) 우선권 주장	93-143532 1993년 06월 15일 일본(JP) 93-244353 1993년 09월 30일 일본(JP) 94-61260 1994년 03월 30일 일본(JP)		
(73) 특허권자	이데미쓰 고산 가부시카가이샤 도미나가 가즈토		
(72) 발명자	일본 도쿄도 지요다구 마루노우치 3초메 1반 1고 미노카미 토미야스 일본국 치바켄 소데가우라시 카미이즈미 1280 이데미쓰 고산 가부시카가이샤 내 코시마 히로아키 일본국 치바켄 소데가우라시 카미이즈미 1280 이데미쓰 고산 가부시카가이샤 내 이케다 하루토모 일본국 치바켄 소데가우라시 카미이즈미 1280 이데미쓰 고산 가부시카가이샤 내 고토 마사히사 일본국 치바켄 이치하라시 아네사키카이간 24-4 이데미쓰고산 가부시카가이샤 내		
(74) 대리인	남계영, 이후동		

심사관 : 민만호

(54) 윤활제용 또는 연료용 첨가제, 그것을 함유하는 윤활유조성물 또는 연료조성물 및 새로운 치환히드록시방향족에스테르유도체

요약

1. 청구범위에 기재된 발명이 속한 기술분야

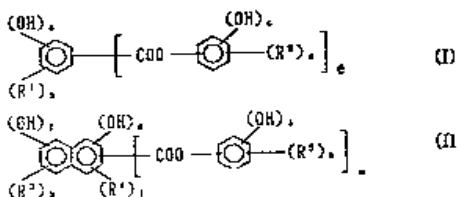
본발명은 윤활제용 또는 연료용 첨가제, 윤활제용 또는 연료용 첨가제조성물, 당해 윤활제용 또는 연료용 첨가제를 함유하는 윤활유조성물 또는 연료용조성물, 새로운 치환히드록시방향족에스테르유도체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

2. 발명이 해결하려고 하는 과제

종래의 무회형분산제는 고온안정성이 충분치 않고, 내연기관용 윤활유는 연소에 의해 첨가제성분의 금속분이 산화물이나 황산염등으로서 생성되고 환경오염에 관여하는 문제가 있었는데, 본발명은 이러한 문제점들을 해결하기 위한 것이다.

3. 발명의 해결방법의 요지

본발명은, 일반식 (I) 및 (II)



[식중, $R^1 \sim R^5$ 는 C_6 이상의 유기기, a, b, d, e, k 및 m은 1~3, c, f, g, i 및 j는 0~3, h는 0~4임. 단, (f+g)는 1~3, (h+i)는 1~6임.]로 표현되는 치환히드록시방향족에스테르유도체중에서 선택된 적어도 1종으로 이루어지는 윤활제용 또는 연료용 첨가제, 이것을 함유하는 윤활제용 또는 연료용 첨가제조성물, 및 윤활유조성물 또는 연료조성물을 제공한다.

4. 발명의 중요한 용도

상기 윤활제용 또는 연료용 첨가제는, 금속형청정제를 교체하는 고온안정성에 우수한 무회형청정제로서 알맞고, 이것을 함유하는 윤활유조성물 또는 연료조성물은, 미래의 심각한 배기가스규제에 대응한 내연기관용 윤활유 또는 연료로서 알맞게 이용된다.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

윤활제용 또는 연료용 첨가제, 그것을 함유하는 윤활유조성물 또는 연료조성물 및 새로운 치환히드록시방향족에스테르유도체

[도면의 간단한 설명]

제1도, 제2도 및 제3도는 각각 실시예 27에서 얻은 (헥사데실살리실산)헥사데실페닐에스테르의 전해탈착이온화질량분석 (electrolytic desorption ionization mass analysis), 프로톤 핵자기공명분광 및 ^{13}C 핵자기공명분광의 결과를 나타내는 도면.

제4도, 제5도 및 제6도는 각각 실시예 27에서 얻은 (헥사데실히드록시벤젠디카르복시산)비스(헥사데실페닐)에스테르의 전해탈착이온화질량분석, 프로톤 핵자기공명분광 및 ^{13}C 핵자기공명분광의 결과를 나타내는 도면.

제7도는 실시예 28에서 얻은 (혼합 $C_{11} \sim C_{15}$ 알킬살리실산) 혼합 $C_{11} \sim C_{15}$ 알킬페닐 에스테르의 전해탈착이온화질량분석의 결과를 나타내는 도면.

제8도는 실시예 28에서 얻은 (혼합 $C_{11} \sim C_{15}$ 알킬히드록시벤젠디카르복시산)비스(혼합 $C_{11} \sim C_{15}$ 알킬페닐)에스테르의 전해탈착이온화질량분석의 결과를 나타내는 도면.

제9도, 제10도 및 제11도는 각각 실시예 29에서 얻은 (5-노닐살리실산) p-노닐페닐에스테르의 전해탈착이온화질량분석, 프로톤 핵자기공명분광 및 ^{13}C 핵자기공명분광의 결과를 나타내는 도면.

제12도, 제13도 및 제14도는 각각 실시예 29에서 얻은 (5-노닐-2-히드록시-1,3-벤젠디카르복시산)비스(p-노닐페닐)에스테르의 전해탈착이온화질량분석, 프로톤 핵자기공명분광 및 ^{13}C 핵자기공명분광의 결과를 나타내는 도면.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 윤활제용 또는 연료용첨가제, 윤활제용 또는 연료용 첨가제조성물, 당해 윤활제용 또는 연료용 첨가제를 함유하는 윤활유조성물 또는 연료조성물, 새로운 치환히드록시방향족에스테르유도체 및 그 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 우수한 무회형 청정제 및 마모방지제로서 유용한 윤활제용 첨가제, 미래의 심각한 배기가스규제에 대응한 엔진오일, 그 중에서도 디젤엔진오일 및 메탄올엔진오일에 사용할 수 있는 고온 안정성이나 미립자분산성에 우수한 윤활제용 첨가제조성물, 및 전기 윤활제용 첨가제를 함유하는 윤활유조성물에 관한 것이다. 또 본 발명은 우수한 무회형청정제로서 유용함과 동시에 분사펌프의 내마모성에 우수하고, 분진(particulate) 저장제등을 첨가한 연료에 대한 저장안정성에 우수한 연료용 첨가제, 고온안정성에 우수하며 또 미립자분산성을 갖고, 연료유의 우수한 무회형청정 분산제로서 유용한 연료용 첨가제조성물, 및 당해 연료용 첨가제를 함유하는 연료조성물에 관계한다. 다시 본 발명은 종래의 금속형 청정제를 교체하는 고온안정성에 우수한 무회형청정제로서 유용한 새로운 치환히드록시방향족에스테르유도체, 및 이것을 효율 좋게 제조하는 방법에 관한 것이다.

종래의 무회형분산제로는, 일반적으로 호박산이미드계, 히드록시벤질아민계(만니히엄기)[Mannich base]등이 있고, 이 현저한 미립자분산작용이 중시되어, 가솔린, 디젤엔진오일등의 첨가제로서 광범위하게 사용되고 있다. 그리고, 이들은 디알킬디티오인산아연이나 금속형청정제와의 상승효과도 인정되어, 매우 중요한 윤활제용 첨가제의 하나로 되어 있다.

그렇지만, 최근에, 고온에 있어서의 안정성(고온청정성)이 충분치 않다는 것이 종종 지적되고 있다.

종래의 내연기관용 윤활유는 통상 기유(base oil)와 폴리부테닐호박산이 미드등의 무회형분산제, 알칼리 토류금속의 술폰산염, 석탄산염(phenate)등의 금속형 청정제 및 알킬디티오인산아연등의 내마모제등으로 구성되어 있지만, 연소에 의해 첨가제성분중의 금속분이 산화물이나 황산염등으로서 생성되고, 환경오염 등에 관여하는 문제가 있다.

최근, 내연기관중, 특히 디젤엔진에 있어서, 분진 및 NO_x 등의 배기가스에 의한 환경오염에 대한 대책이 중요한 과제로 되어 있다. 이들 대책으로서 분진트랩(particulate trap) 및 NO_x 제거촉매등의 배기가스정화 장치가 있지만, 종래의 내연기관용 윤활유로는 연소에 의해 생성한 금속산화물이나 황화물등에 의한 폐색

의 문제가 있기 때문에, 이들 금속산화물이나 황화물등의 배출을 최소한으로 억제가능한 내연기관용 윤활유가 요구되고 있다.

또, 미래의 배기가스대책의 하나의 해결수단으로서, 메탄올엔진이 주목되고 있다. 디젤엔진에서는 분사펌프에 의해 경유를 엔진안으로 분무하지만, 펌프안의 윤활은 경유자체에 의한 자기윤활이다. 이것에 대하여, 메탄올엔진의 경우는 메탄올자체의 윤활성이 낮기 때문에, 엔진오일을 분사펌프안으로 주입하는 것이 보통이다. 이 경우, 메탄올과 엔진오일과의 상용성이 나쁘기 때문에 첨가제가 메탄올중에 석출되고, 특히 금속형청정제에서는 칼슘 등의 금속성분이 노즐분사구를 막히게 하는 문제가 있고, 이들 금속성분을 최소한으로 억제한 내연기관용 윤활유가 요구되고 있다.

이와 같은 미래의 배기가스대책으로서, 예를 들면, 윤활유기유에 대하여, (3, 5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)카르복시산알킬에스테르, 호박산이미드계의 무회형분산 및 무회형산화방지제를 배합한 무회형 윤활유 조성물이 제안되어 있다(특개평4-353598호 공보). 그러나 이 조성물에 있어서는, 고온안정성(온도청정성)을 충분히 만족시킬 수 없다고 하는 문제가 있다.

한편, 미국특허 제4,098,708호 명세서에 있어서는, 적어도 탄소수 약10의 알킬치환히드록시방향족카르복시산의 에스테르 및 그 유도체를, 윤활유 및 연료유용의 분산제로서 제안하고 있다. 그리고, 당해 에스테르의 적절한 알코올성분으로서, 일가 또는 다가의 탄산수소알코올을 들고 있고, 그 구체예로 크레졸등의 치환페놀류가 포함되어 있다. 그러나 이 에스테르의 경우도 마찬가지로 고온안정성(고온청정성)에 대해서는 충분히 만족하는 것은 아니다.

동독특허 제268933호 명세서에 있어서는, 탄소수 1~14의 알킬치환히드록시방향족카르복시산의 알킬페놀에스테르의 제조법이 제안되어 있다. 그 실시예에서는, 당해 에스테르의 구체적인 알킬기로서는 이소부틸기나 에틸페닐기 등을 들고 있다.

또, CA. Re. No. 19310-46-4에는, 5-(1, 1, 3, 3-테트라메틸부틸)살리실산 p-(1, 1, 3, 3-테트라메틸부틸)페닐에스테르가 제안되어 있다. 그러나 탄소수 90이상의 탄화수소기가 치환되어 있는 것은 없고, 또 윤활제용 또는 연료용 첨가제로서의 용도의 기재도 없다.

또 CA. Re. No. 29875-45-4에는, 이소프탈산-4-히드록시-비스(p-도데실페닐)에스테르가 제안되어 있다. 그러나 이들 에스테르의 경우에는 이소프탈산방향고리에 탄화수소기가 치환되어 있지 않다.

본 발명의 목적은 미래의 배기가스규제에 대응한 특히 디젤엔진용 오일이나 메탄올엔진용 오일에 유용한 무회형청정제 및 마모방지제(내마모제)로서의 윤활제용 첨가제, 또는 내연기관용 연료에 유용한 무회형청정제로서의 연료용 첨가제를 제공하는 것이다.

또, 본 발명의 다른 목적은 분사펌프의 내마모성에 우수하고, 또한 분진 저장제 등을 첨가한 연료에 대한 저장안정성에 우수한 연료용 첨가제를 제공하는 것이다.

또, 본 발명의 다른 목적은 고온안정성(고온청정성)에 우수하고, 또한 미립자분산작용을 갖는 무회형청정 분산제로서의 윤활제용 첨가제조성물 및 당해 윤활제용 첨가제를 함유하는 윤활유조성물을 제공하는 것이다.

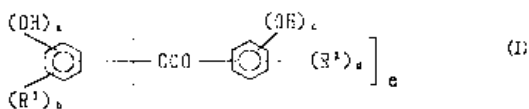
다시, 본 발명의 다른 목적은 고온안정성(고온청정성)에 우수하고, 또한 미립자분산작용을 갖고, 연료의 무회형청정분산제로서 유용한 연료용 첨가제 조성물 및 당해 연료용 첨가제를 함유하는 연료조성물을 제공하는 것이다.

또, 다시 본 발명의 다른 목적은 당해 윤활제용 또는 연료용 첨가제(무회형청정제)로서 유용한 새로운 치환히드록시방향족에스테르유도체 및 그것을 효율 좋게 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명자들은 전기 목적을 달성하기 위하여 예의 연구를 거듭했다. 그 결과, 특정의 치환히드록시방향족 에스테르유도체를 함유해서 되는 윤활제용 첨가제는, 윤활유의 우수한 무회형청정제 및 내마모방지제로서 유용하고, 또 특정의 치환히드록시방향족에스테르유도체를 함유해서 되는 연료용 첨가제는, 연료의 우수한 무회형청정제로서 유용함과 동시에, 분사펌프의 내마모성에 우수하고, 분진저장제 등을 첨가한 연료에 대한 저장안정성에 우수하다는 것을 밝혀냈다. 또, 당해 윤활제용 또는 연료용 첨가제(무회형청정제)를, 종래의 무회형분산제에 배합하는 것에 의해, 고온안정성(고온청정성)에 우수하고, 또한 미립자분산작용을 갖는 무회형청정분산제로서 유용한 윤활제용 또는 연료용의 첨가제조성물이 얻어지는 것을 밝혀냈다. 다시 특정의 알킬기치환살리실산 또는 특정의 탄화수소기치환히드록시벤젠디카르복시산과 특정의 페놀류를 반응시켜 얻은 치환히드록시방향족에스테르유도체는 새로운 화합물이고, 더구나 고온안정성(고온청정성)에 우수한 윤활제용 또는 연료용 첨가제로서 유용하다는 것을 밝혀냈다. 본 발명은, 이러한 지견에 기초하여 완성한 것이다.

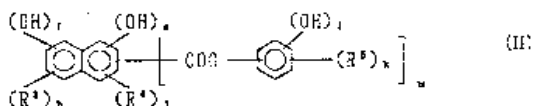
즉, 본 발명은,

(1)일반식



[식중, R^1 및 R^2 은, 각각 탄소수 60이상의 유기기를 나타내고, 그들은 서로 같아도 좋고 달라도 좋으며, a, b, c, d 및 e는, 각각 $1 \leq a \leq 3$, $1 \leq b \leq 3$, $0 \leq c \leq 3$, $1 \leq d \leq 3$, $1 \leq e \leq 3$, $3 \leq (a+b+c) \leq 6$ 및 $1 \leq (c+d) \leq 5$ 의 관계를 만족하는 정수를 나타낸다. 또, R^1 및 R^2 가 복수인 경우는, 복수의 R^1 및 R^2 는, 각각에 있어서 같아도 좋고 달라도 좋다.]

및 일반식(II)



[식중, R^3 , R^4 및 R^5 는, 각각 탄소수 6이상의 유기 기를 나타내고, 각각은 서로 같아도 좋고 달라도 좋으며, f , g , h , i , j , k , 및 m 은, 각각 $0 \leq f \leq 3$, $0 \leq g \leq 3$, $1 \leq (f+g) \leq 3$, $0 \leq h \leq 4$, $0 \leq i \leq 3$, $1 \leq (h+i) \leq 6$, $0 \leq j \leq 3$, $1 \leq k \leq 3$, $1 \leq m \leq 3$, $3 \leq (f+g+h+i+m) \leq 8$ 및 $1 \leq (j+k) \leq 5$ 의 관계를 만족하는 정수를 나타낸다. 또, R^3 , R^4 및 R^5 가 복수인 경우는, 복수의 R^3 , R^4 및 R^5 는 각각에 있어서 같아도 좋고 달라도 좋다.]로 표현되는 치환히드록시방향족에스테르유도체중에서 선택된 적어도 1종으로 이루어지는 윤활제용 첨가제,

(2) (a)일반식(I) 및 (II)로 표현되는 치환히드록시방향족에스테르유도체중에서 선택된 적어도 1종 및 (b)무회형분산제를 함유해서 되는 윤활제용 첨가제조성물,

(3)윤활유기유에 대하여, 일반식(I) 및 (II)로 표현되는 치환히드록시방향족에스테르유도체중에서 선택된 적어도 1종을 함유시켜서 되는 윤활유조성물,

(4)윤활유기유에 대하여, (a)일반식(I) 및 (II)로 표현되는 치환히드록시 방향족에스테르유도체중에서 선택된 적어도 1종 및 (b)무회형분산제를 함유시켜서 되는 윤활유조성물,

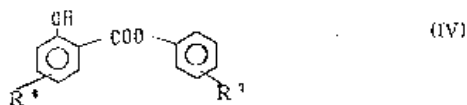
(5)일반식(I) 및 일반식(II)로 표현되는 치환히드록시방향족에스테르유도체중에서 선택된 적어도 1종으로 이루어지는 연료용 첨가제,

(6)(a)일반식(I) 및 (II)로 표현되는 치환히드록시방향족에스테르유도체중에서 선택된 적어도 1종 및 (b)무회형분산제를 함유하여 되는 연료용 첨가제 조성물,

(7)연료에 대하여, 일반식(I) 및 (II)로 표현되는 치환히드록시방향족에스테르유도체중에서 선택된 적어도 1종을 함유시켜서 되는 연료조성물,

(8)연료에 대하여, (a)일반식(I) 및 (II)로 표현되는 치환히드록시방향족에스테르유도체중에서 선택된 적어도 1종 및 (b)무회형분산제를 함유시켜서 되는 연료조성물,

(9)일반식(IV)



[식중, R^6 및 R^7 은, 각각 탄소수 9~20의 알킬기를 나타내고, 그들은 서로 같아도 좋고 달라도 좋다.]로 표현되는 치환히드록시방향족에스테르유도체,

(10)일반식(V)

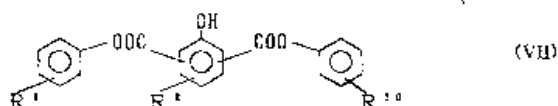


[식중, R^6 은 탄소수 9~20의 알킬기를 나타낸다.]로 표현되는 알킬기치환살리실산과, 일반식(VI)



[식중, R^7 은 탄소수 9~20의 알킬기를 나타낸다.]으로 표현되는 알킬기치환페놀을, 무촉매 또는 촉매의 존재하에 반응시키는 것을 특징으로 하는 상기 일반식(IV)로 표현되는 치환히드록시방향족에스테르유도체의 제조방법,

(11)일반식(VII)



[식중, R^8 , R^9 및 R^{10} 은, 각각 탄화수소기를 나타내고, 그들은 서로 같아도 좋고 달라도 좋다.]로 표현되는 치환히드록시방향족에스테르유도체,

(12)일반식(VIII)

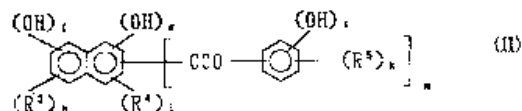
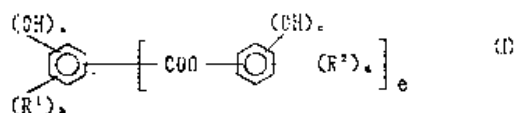


[식중, R^8 은 탄화수소기를 나타낸다.]로 표현되는 탄화수소기치환히드록시벤젠디카르복시산과, 일반식(IX)



[식중, R^{11} 은 R^9 또는 R^{10} 이고, 탄화수소기를 나타낸다.]로 표현되는 탄화수소기치환페놀의 적어도 1종을, 무촉매 또는 촉매의 존재하에 반응시키는 것을 특징으로 하는 상기 일반식(VII)으로 표현되는 치환히드록시방향족에스테르유도체의 제조방법, 을 제공하는 것이다.

본 발명의 윤활제용 또는 연료용 첨가제는, 일반식(I) 및 (II)



로 표현되는 치환히드록시방향족에스테르유도체중에서 선택된 적어도 1종으로 이루어지는 것이며, 금속형 청정제를 교체하는 무회형청정제로서 유용하다.

또, 본 발명의 윤활제용 첨가제는 마모방지제로서도 유용하고, 다시 본 발명의 연료용 첨가제는, 무회형 청정제로서 유용함과 동시에, 경유의 저유황화에 수반하는 분사펌프의 마모방지제로서, 또 폴리옥시에틸렌 화합물 등의 분진저감제 등을 첨가한 디젤경유조성물의 저장안정제로서도 유용하다.

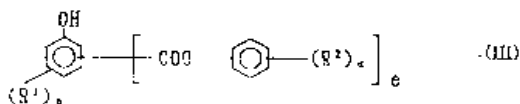
상기 일반식(I) 및 (II)에 있어서, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 는, 각각 탄소수 6 이상의 유기기를 나타낸다. 이 탄소수 60이상의 유기기로서는, 바람직하게는 탄소수 6~7,000, 보다 바람직하게는 탄소수 8~225의 탄화수소기를 들 수 있다. 당해 탄화수소기로서는, 예를 들면, 알킬기, 알케닐기, 시클로알킬기, 시클로알케닐기 및 아랄킬기 등을 포함하고, 이들은 비탄화수소치환기 및 사슬 또는 고리중에 헤테로원자를 가지고 있어도 좋다. 구체적으로는, 헥실기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 도데실기, 헥사데실기, 트리아콘틸기 등의 탄화수소기, 다시 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐 등의 올레핀중합체로부터 유도되는 기 등을 포함할 수 있다. 또, 저점도의 치환히드록시방향족에스테르유도체를 원하는 경우에는, 당해 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 는 실질상 곧은사슬모양의 탄화수소기인 것이 바람직하다. 당해 R^1 및 R^2 는, 서로 같아도 좋고 달라도 좋으며, 또 R^3 , R^4 및 R^5 는, 서로 같아도 좋고 달라도 좋다.

상기 일반식(I)에 있어서, a, b, c, d 및 e는, 각각 $1 \leq a \leq 3$, $1 \leq b \leq 3$, $0 \leq c \leq 3$, $1 \leq d \leq 3$, $1 \leq e \leq 3$, $3 \leq (a+b+e) \leq 6$ 및 $1 \leq (c+d) \leq 5$ 의 관계를 만족하는 정수를 나타낸다. b가 2 또는 3인 경우, 복수의 R^1 은 같아도 좋고 달라도 좋으며, d가 2 또는 3인 경우, 복수의 R^2 는 같아도 좋고 달라도 좋다.

다시, 상기 일반식(II)에 있어서, f, g, h, i, j, k 및 m은, 각각 $0 \leq f \leq 3$, $0 \leq g \leq 3$, $1 \leq (f+g) \leq 3$, $0 \leq h \leq 4$, $0 \leq i \leq 3$, $1 \leq (h+i) \leq 6$, $0 \leq j \leq 3$, $1 \leq k \leq 3$, $1 \leq m \leq 3$, $3 \leq (f+g+h+i+m) \leq 8$ 및 $1 \leq (j+k) \leq 5$ 의 관계를 만족하는 정수를 나타낸다. h가 2,3 또는 4인 경우, 복수의 R^3 는 같아도 좋고 달라도 좋으며, i가 2 또는 3인 경우, 복수의 R^4 는 같아도 좋고 달라도 좋다. 또, k가 2 또는 3인 경우, 복수의 R^5 는 같아도 좋고 달라

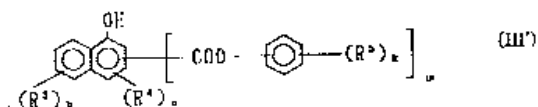
르, (헥실디히드록시나프토에산)도데실히드록시페닐에스테르, (옥틸디히드록시나프토에산)도데실히드록시페닐에스테르, (도데실디히드록시나프토에산)도데실히드록시페닐에스테르, (도데실디히드록시나프토에산)헥사데실히드록시페닐에스테르, (헥사데실디히드록시나프토에산)헥사데실히드록시페닐에스테르, (헥사데실디히드록시나프토에산)에이코실히드록시페닐에스테르, (간사슬 알킬[예를 들면, 탄소수 11~15의 혼합 알킬디히드록시나프토에산]탄소수 11~15의 혼합 알킬히드록시페닐에스테르, (간사슬 알킬[예를 들면, 탄소수 30이상의 폴리데센으로부터 유도되는 기, 중량평균분자량 400이상의 폴리부텐으로부터 유도되는 기]디히드록시나프토에산)도데실히드록시페닐에스테르, (간사슬 알킬[예를 들면, 탄소수 30이상의 폴리데센으로부터 유도되는 기, 중량평균분자량 400이상의 폴리부텐으로부터 유도되는 기]디히드록시나프토에산)간사슬 알킬[예를 들면, 탄소수 30이상의 폴리데센으로부터 유도되는 기, 중량평균분자량 400이상의 폴리부텐으로부터 유도되는 기]히드록시페닐에스테르 등이 포함된다.

이들 치환히드록시방향족에스테르유도체중에서, 일반식(III)



[식중, R¹, R², b, d 및 e는 상기와 동일하고, 또 b와 e의 합계는 2~5이다.]

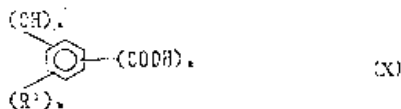
및 일반식(III')



[식중, R³, R⁴, R⁵, h, k 및 m은 상기와 동일하고, n은 0, 1 또는 2를 나타내고, h와 n의 합계는 1~6, h와 n과 m의 합계는 2~7이다.]로 표현되는 화합물이 바람직하다.

본 발명의 윤활제용 첨가제 또는 연료용 첨가제는, 상기 일반식(I)로 표현되는 화합물 1종으로 이루어지는 것이어도 좋고, 2종이상으로 이루어지는 것이어도 좋다. 또, 상기 일반식(II)로 표현되는 화합물 1종으로 이루어지는 것도 좋고, 2종이상으로 이루어지는 것도 좋다. 다시 당해 일반식(I)로 표현되는 화합물 1종이상과 일반식(II)로 표현되는 화합물 1종이상으로 이루어지는 것이어도 좋다.

상기 일반식(I)로 표현되는 치환히드록시방향족에스테르유도체의 제조방법에 대해서는, 특별히 제한은 없지만, 예를 들면, 일반식(X)

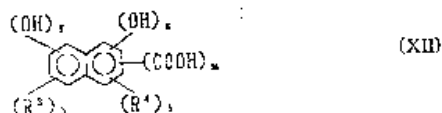


[식중, R¹, a, b 및 e는 상기와 동일임.]로 표현되는 유기기치환히드록시벤젠카르복시산의 적어도 1종과, 일반식(XI)



[식중, R², c 및 d는 상기와 동일임.]로 표현되는 유기기치환페놀의 적어도 1종을 반응시키는 것에 의해, 일반식(I)로 표현되는 치환히드록시방향족에스테르유도체를 얻을 수 있다.

한편, 상기 일반식(II)로 표현되는 치환히드록시방향족에스테르유도체의 제조방법에 대해서는, 특별히 제한은 없지만, 예를 들면, 일반식(XII)



[식중, R³, R⁴, f, g, h, i 및 m은 상기와 동일임.]로 표현되는 유기기치환히드록시나프탈렌카르복시산의 적어도 1종과, 일반식(XIII)



[식중, R, j 및 k는 상기와 동일임.]로 표현되는 유기기치환페놀의 적어도 1종을 반응시키는 것에 의해, 일반식(II)로 표현되는 치환히드록시방향족에스테르유도체를 얻을 수 있다.

이들 반응에 있어서는, 상기의 유기기치환히드록시방향족카르복시산과 유기기치환페놀의 사용비율은, 몰비로 1 : 0.01 ~ 1 : 4, 바람직하게는 1 : 0.2 ~ 1 : 2.5의 범위가 바람직하다. 또, 반응온도는, 통상 100~300℃, 바람직하게는 150~250℃의 범위로 선택된다. 이 반응은 무촉매로 행해도 좋고, 산 또는 알칼리촉매의 존재하에 행해도 좋다. 또, 이 반응을 행할 때에, 용매, 예를 들면, 탄화수소유등을 사용할 수 있다.

상기 유기기치환히드록시방향족카르복시산은, 다양한 방법에 의해 제조할 수 있는데, 그 하나의 예로서, 유기기치환페놀 또는 나프톨의 알칼리금속염과 이산화탄소로부터, 공지의 콜베-슈미트(Kolbe-Schmitt)반응에 의해 얻은 것을 가수분해하는 것에 의해서, 제조할 수 있다.

다음에, 본 발명의 유허제용 또는 내연용 첨가제조성물은, (a)성분으로서 상기 일반식(I) 및 (II)로 표현되는 치환히드록시방향족에스테르유도체중에서 선택된 적어도 1종으로 이루어지는 유허제용 또는 연료용 첨가제를 함유하고, 또한 (b)성분으로서 무회형분산제를 함유해서 되는 것이고, 고온안정성(고온청정성)에 우수하고, 또한 미립자분산작용을 갖는 무회형청정분산제로서 이용된다.

당해 (b)성분의 무회형분산제에 대해서는, 특별히 제한은 없고, 종래 공지의 것, 예를 들면, 카르복시산이미드계, 카르복시산에스테르계, 히드록시벤질아민계 등을 단독 또는 혼합하여 이용할 수 있다. 당해 카르복시산이미드계 및 카르복시산에스테르계의 바람직한 산부위는, 호박산(succinic acid)이고, 분자구조 중에 분자량 200이상의 탄화수소기를 갖는 것이 바람직하다. 당해 탄화수소기는 알킬기 또는 알케닐기이고, 비탄화수소치환기 및 사슬 또는 고리 중에 헤테로원자를 가지고 있어도 좋다.

상기 카르복시산이미드계 및 카르복시산에스테르계는, 카르복시산유도체와, (1)적어도 하나의 -NH-기를 갖는 유기질소화합물, 예를 들면, 아민, 요소, 히드라진 등과의 반응생성물, (2)페놀류나 알코올류와 같은 히드록시화합물과의 반응생성물이다. 또, 영향이 없는 범위에서, 카르복시산유도체와 반응성금속 또는 반응성금속화합물과의 반응생성물을 함유하고 있어도 좋다. 그외, 이들의 후처리생성물도 유용하다. 후처리제의 예로서는, 유황 및 유황화합물, 요소, 티오요소, 구아니딘, 알데히드, 케톤, 카르복시산, 탄화수소치환호박산무수물, 니트릴, 에폭시드, 붕소화합물, 인화합물 등이 포함된다(이들 카르복시산이미드계 및 카르복시산에스테르계의 상세한 것은 특공평3-60876호 공보에 기재되어 있다.).

한편, 히드록시벤질아민계는, 예를 들면, 유황가교 페놀이나 메틸렌가교페놀 등의 탄화수소치환페놀류와, 포름알데히드와, 적어도 2개의 -NH-기를 갖는 질소화합물, 예를 들면, 폴리아민과의 반응생성물등이다.

본 발명의 유허제용 또는 연료용 첨가제조성물에 있어서는, 당해 (a)성분인 일반식(I) 및 (II)로 표현되는 치환히드록시방향족에스테르유도체중에서 선택된 적어도 1종으로 이루어지는 유허제용 또는 연료용 첨가제와 (b)성분인 상기 무회형분산제와의 배합비율은, 중량비로 10 : 90 ~ 99 : 1, 바람직하게는 15 : 85 ~ 75 : 25의 범위에 있는 것이 바람직하다.

본 발명의 유허유조성물은, 유허유기유에 대해, (a)상기 일반식(I) 및 (II)로 표현되는 치환히드록시방향족에스테르유도체중에서 선택된 적어도 1종, 및 경우에 따라 (b)상기 무회형분산제를 함유시킨 것이다. 당해 (a)성분 및 (b)성분은, 기유에 대해, 유허유조성물 전량에 기초해서 각각 1~30중량%, 바람직하게는 2~20중량%의 비율로 배합하는 것이 바람직하다.

상기 유허유기유로서는, 광유, 합성유 또는 그것들을 조합시킨 것이 이용된다. 당해 광유로서는, 파라핀계 광유, 나프텐계 광유, 방향족계 광유 등의 유분중 어느 것이라도 좋고, 용제정제, 수소화정제 또는 수소화분해등 어떠한 정제법을 거쳐도 사용할 수 있다. 합성유로서는, 폴리페닐에테르, 폴리비닐에테르 및 이들의 수소화정제물, 알킬벤젠, 알킬나프탈렌, 에스테르계, 폴리글리콜계 또는 폴리올레핀계의 합성유 등을 사용할 수 있다. 유허유 유분으로서, 동점도(kinematic viscosity)(100℃)는 통상 1~50cSt, 바람직하게는 3~10cSt의 범위이다.

에스테르계 합성유로서는, 일염기산 또는 이염기산등과 알코올과의 에스테르, 예를 들면, 탄소수 6~16의 이염기산과 탄소수 5~20의 균등사슬모양 또는 분지모양 알코올을 반응시켜 얻어지는 에스테르로 이루어지는 합성유를 사용할 수 있다. 특히, 아디핀산 에스테르, 세바신산 에스테르, 아젤라인산 에스테르, 트리메틸올프로판 에스테르, 트리메틸올에탄 에스테르, 펜타에리트리톨 에스테르, 네오펜틸글리콜 에스테르 등이 바람직하다. 폴리올레핀계 합성유로서는, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 옥텐, 데센, 도데센 등의 저급 올레핀의 저중합 또는 공중합에 의한 액상생성물, 그들의 혼합물 및 이들의 수소화정제물이 적당하다. 또, 이염기산, 글리콜 및 일염기산 등으로 이루어지는 복합에스테르나 α -올레핀·이염기산 공중합체에스테르도 사용할 수 있다.

본 발명의 유허유조성물에 있어서는, 기유로서, 상기 광유를 1종 이용해도 좋고, 2종이상을 조합해서 이용해도 좋다. 또, 상기 합성유를 1종 이용해도 좋고, 2종이상을 조합해서 이용해도 좋다. 다시또, 당해 광유 1종이상과 합성유 1종이상을 조합해서 이용해도 좋다.

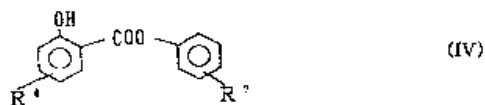
본 발명의 유허유조성물에는, 상기 유허제용 첨가제조성물외에, 본 발명의 목적이 훼손되지 않는 범위에서, 필요에 따라 종래 유허유조성물에 관용되고 있는 각종 첨가성분, 예를 들면, 산화방지제, 방장제(anticorrosive agent), 소포제, 점도지수향상제, 유동점강화제, 내마모제, 항유화제, 금속형청정제 등을 적량 배합할 수 있다.

또, 본 발명의 연료조성물은, 연료에 대해, (a)상기 일반식(I) 및 (II)로 표현되는 치환히드록시방향족에스테르유도체중에서 선택된 적어도 1종, 및 경우에 따라 (b)상기 무회형분산제를 함유시킨 것이다. 당해 (a)성분 및 (b)성분은, 연료에 대해, 연료조성물 전량에 기초해서 각각 0.005~5.0중량%, 보다 바람직하게는 0.02~2중량%의 비율로 배합하는 것이 바람직하다. 당해 연료로서는, 예를 들면 가솔린, 경유(kerosine), 경유 등이 포함된다.

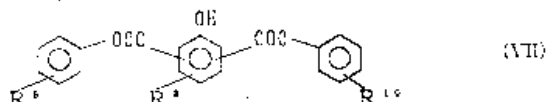
본 발명의 연료조성물은, 내연기관의 기화기나 인젝터(injector)로의 퇴적물의 부착을 방지했고, 부착물을 제거하는 등, 양호한 청정작용을 가지고 있다.

본 발명의 연료조성물에는, 상기 연료용 첨가제조성물외에, 본 발명의 목적이 훼손되지 않는 범위에서, 그외의 청정제, 세탄가향상제, 산화방지제, 금속불활성화제, 유동성향상제, 부식방지제, 유기금속착체연료첨가제, 항유화제, 환산소연료첨가제 등, 공지의 연료용 첨가제를 적량 배합할 수 있다.

본 발명은, 또, 새로운 치환히드록시방향족에스테르유도체, 즉, 일반식(IV)



[식중, R^6 및 R^7 은, 각각 탄소수 9~20의 알킬기를 나타내고, 그들은 서로 같아도 좋고 달라도 좋다.]로 표현되는 치환히드록시방향족에스테르유도체, 및 일반식(VII)



[식중, R^8 , R^9 및 R^{10} 은, 각각 탄화수소기를 나타내고, 그들은 서로 같아도 좋고 달라도 좋다.]로 표현되는 치환히드록시방향족에스테르유도체도 제공하는 것이다.

상기 일반식(IV)에 있어서는, R^6 및 R^7 은, 각각 탄소수 9~20의 알킬기를 나타내고, 이 탄소수 9~20의 알킬기로서는, 예를 들면, 노닐기, 데실기, 도데실기, 헥사데실기, 옥타데실기, 에이코실기 등의 탄화수소기, 올레핀중합체(예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐 등)로부터 유도되는 기 등을 포함할 수 있다.

그리고, 저점도의 치환히드록시방향족에스테르유도체를 원하는 경우에는, 당해 R^6 및 R^7 은, 실질상 곧은사슬모양의 탄화수소기가 바람직하다.

또, 상기 일반식(VII)에 있어서는, R^8 , R^9 및 R^{10} 은, 각각 탄화수소기를 나타내고, 그들은 같아도 좋고 달라도 좋다. 또, 이 치환히드록시방향족에스테르유도체는, 일반식(VII)로 표현되는 2종이상의 치환히드록시방향족에스테르 유도체의 혼합물도 포함하고 있다.

여기에서, 탄화수소기는, 특별히 제한되지는 않고, 사슬식 탄화수소기(예를 들면, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기 등) 또는, 고리식 탄화수소기(예를 들면, 시클로파라핀기, 시클로올레핀기 등의 치환식 탄화수소기나, 페닐기, 나프틸기 등의 방향족 탄화수소기)의 어떤 것으로 있어도 좋지만, 바람직한 것은 알킬기나 알케닐기 등의 사슬식 탄화수소기이다. 이들의 탄화수소기는, 다른 탄화수소기, 예를 들면, 저급알킬기, 시클로알킬기, 페닐기 등에 의해 치환되어 있어도 상관없다. 또, 당해 탄화수소기는, 실질적으로 탄화수소기적인 성질을 가지고 있는 한, 비탄화수소기에 의해 치환되어 있는 것도 포함한다. 당해 탄화수소기로 치환하는 비탄화수소기로서는, 예를 들면, 니트로기, 아미노기, 할로겐원자(예를 들면, 염소, 브롬 등), 니트로탄화수소기, 아미노탄화수소기, 할로겐화 탄화수소기, 저급알콕시기, 저급알킬티오기, 옥소기(=O), 티오옥소기(=S), 중단기(예를 들면, -NH-, -O-, -S-)등이 포함된다.

탄화수소기의 구체예로서는, 예를 들면, 프로필기, 부틸기, 이소부틸기, 펜틸기, 헥실기, 1-메틸헥실기, 2, 3, 5-트리메틸헥틸기, 옥틸기, 3-에틸옥틸기, 4-에틸-5-메틸옥틸기, 노닐기, 데실기, 도데실기, 2-메틸-4-에틸도데실기, 헥사데실기, 옥타데실기, 에이코실기, 도코실기, 테트라콘틸기, 4-헥세닐기, 2-에틸-4-헥세닐기, 6-옥테닐기, 3-시클로헥실옥틸기, 페닐노닐기, 니트로도데실기, 3-아미노노닐기, 클로로헥사데실기, (2-니트로에틸)옥틸기, (3-아미노시클로헥실)노닐기, 4-(p-클로로페닐)옥틸기, 4-부톡시헥사데실기, 3-프로필티오옥타데실기, 5-프로파노일노닐기, 에탄티오일헥사데실기, 다시, 올레핀중합체(예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 에틸렌-프로필렌공중합체, 폴리클로로프렌, 염소화 올레핀중합체, 산화된 에틸렌-프로필렌공중합체등)로부터 유도되는 탄화수소기가 포함된다.

상기의 탄화수소기중에서 바람직한 것은, 곧은사슬 또는 분지의 알킬기이고, 바람직하게는 탄소수 4~20의 알킬기, 보다 바람직하게는 탄소수 9~16의 알킬기이다. 특히, R^8 의 탄소수를 이와 같이 한정하는 것이 바람직하다.

바람직한 알킬기의 구체예로서는, 부틸기, 이소부틸기, 펜틸기, 헥실기, 1-에틸헥실기, 헵틸기, 2,3,5-트리메틸헵틸기, 옥틸기, 3-에틸옥틸기, 4-에틸-5-메틸옥틸기, 노닐기, 데실기, 도데실기, 2-메틸-4-에틸도데실기, 헥사데실기, 옥타데실기, 에이코실기 등의 곧은사슬 또는 분지 알킬기, 올레핀중합체(예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 에틸렌-프로필렌공중합체 등)으로부터 유도되는 곧은사슬 또는 분지의 알킬기 등을 포함할 수 있다.

그리고, 저점도의 치환히드록시방향족에스테르유도체를 원하는 경우에는, 당해 R^8 , R^9 및 R^{10} 은, 실질상 곧은사슬모양의 탄화수소기가 바람직하다.

상기 일반식(IV) 및 (VII)로 표현되는 치환히드록시방향족에스테르유도체는, 새로운 화합물이며, 금속형청정제를 교체하는 고온안정성(고온청정성)에 우수한 무회형청정제로서 유용하고, 미래의 심각한 배기가스

규제에 대응한 엔진오일, 그중에서도 디젤엔진 및 메탄올엔진오일의 윤활제용 첨가제, 또는 내연기관의 연료용 첨가제로서 바람직하게 이용된다.

또, 당해 치환히드록시방향족에스테르유도체는, 경유의 자유황화에 수반하는 분사펌프의 마모방지제 또는 폴리옥시에틸렌화합물 등의 분진저감제등을 첨가한 디젤경유조성물의 저장안정제로서 사용할 수 있다.

다음으로, 본발명의 전기 일반식(Ⅳ)로 표현되는 치환히드록시방향족에스테르유도체는, 본 발명의 방법에 따라서, 일반식(Ⅴ)



[식중, R^6 은 전기와 동일임.]로 표현되는 알킬기치환살리실산과, 일반식(Ⅵ)



[식중, R^7 은 전기와 동일임.]로 표현되는 알킬기치환페놀을 무촉매 또는 촉매의 존재하에 반응시키는 것에 의해, 제조할 수 있다.

이 반응에 있어서, 당해 알킬기치환살리실산과 당해 알킬기치환페놀의 사용비율은, 몰비로 1 : 0.01 ~ 1 : 3, 바람직하게는 1 : 0.2 ~ 1 : 1.5의 범위가 바람직하다. 또, 반응온도는, 통상 100~300℃, 바람직하게는 150~250℃의 범위에서 선택된다. 이 반응은 무촉매에서 행해도 좋고, 산 또는 알칼리 촉매의 존재하에서 행해도 좋다. 또, 이 반응을 행하는 때에, 용매, 예를 들면, 탄화수소유 등을 사용할 수 있다.

상기 알킬기치환살리실산은, 예를 들면, 알킬기치환페놀의 알칼리금속염과 이산화탄소로부터, 공지의 콜베-슈미트(Kolbe-Schmitt)반응에 의해 얻은 것을, 가수분해하는 것에 의해 제조할 수 있다.

이 알킬기치환살리실산으로는, 예를 들면, 노닐살리실산, 데실살리실산, 도데실살리실산, 헥사데실살리실산, 옥타데실살리실산, 에이코실살리실산 등이 포함된다.

또, 알킬기치환페놀로는, 예를 들면, 노닐페놀, 데실페놀, 도데실페놀, 헥사데실페놀, 옥타데실페놀, 에이코실페놀 등이 포함된다.

또, 당해 알킬기치환살리실산 및 알킬기치환페놀에 있어서의 알킬기의 위치에 대해서는, 특별히 제한은 없다.

한편, 본 발명의 전기 일반식(Ⅶ)로 표현되는 치환히드록시방향족에스테르유도체는, 본 발명의 방법에 따라, 일반식(Ⅷ)



[식중, R^8 은 상기와 동일임.]로 표현되는 탄화수소기치환히드록시벤젠디카르복시산과, 일반식(Ⅸ)



[식중, R^{11} 은 상기 R^9 또는 R^{10} 이고, 탄화수소기를 나타낸다.]로 표현되는 탄화수소기치환페놀의 적어도 1 종을, 무촉매 또는 촉매의 존재하에 반응시키는 것에 의해, 제조할 수 있다.

이 반응에 있어서, 탄화수소기치환페놀을 1종만 이용하는 경우에는, 일반식(Ⅶ)의 R^9 와 R^{10} 이, 동일한 치환히드록시방향족에스테르유도체가 얻어진다. 한편, 탄화수소기치환페놀을 2종이상 이용하는 경우에는, 일반식(Ⅶ)의 R^9 와 R^{10} 이 다른 치환히드록시방향족에스테르유도체가 얻어진다. 또, 2종이상의 탄화수소기치환페놀은, 탄화수소기치환히드록시벤젠디카르복시산에 대하여 동시에 반응시켜도 좋고, 시간 또는 장치 등을 바꾸어 각각 반응시켜도 좋다.

당해 탄화수소기치환히드록시벤젠디카르복시산과 당해 탄화수소기치환페놀과의 사용비율은, 특별히 제한되지는 않지만, 몰비로 1 : 0.01 ~ 1 : 4, 바람직하게는 1 : 0.4 ~ 1 : 2.5의 범위가 바람직하다. 또, 2종이상의 탄화수소기치환페놀을 이용하는 경우에는, 모든 탄화수소기치환페놀의 합계량이 상기의 범위안에 들도록 하는 것이 바람직하다.

또, 반응온도도 특별히 제한되지 않지만, 통상 100~300℃, 바람직하게는 150~250℃의 범위에서 선택된다.

이 반응은 무촉매에서 행해도 좋고, 산 또는 알칼리촉매의 존재하에 행해도 좋다. 산촉매로는, 예를 들면, 광산이나 유기산등이 포함되고, 또, 알칼리촉매로는, 예를 들면, 알칼리금속이나 알칼리토류금속이 포함된다. 또, 이 반응을 행하는 때에, 용매, 예를 들면, 탄화수소유등을 사용할 수 있다.

일반식(VIII)중의 탄화수소기치환히드록시벤젠디카르복시산의 구체예로는, 부틸히드록시벤젠디카르복시산, 헥실히드록시벤젠디카르복시산, 옥틸히드록시벤젠디카르복시산, 노닐히드록시벤젠디카르복시산, 데실히드록시벤젠디카르복시산, 도데실히드록시벤젠디카르복시산, 헥사데실히드록시벤젠디카르복시산, 옥타데실히드록시벤젠디카르복시산, 에이코실히드록시벤젠디카르복시산 등이 포함된다.

일반식(VIII)로 표현되는 탄화수소기치환히드록시 벤젠 디카르 복시산은, 예를 들면, 탄화수소기치환페놀의 알칼리금속염과 이산화탄소수로 부터, 공지의 콜베-슈미트(kolbe-Schmitt)반응에 의해 얻은 것을, 가수분해하는 것에 의해 제조할 수 있다.

또, 일반식(IX)로 표현되는 탄화수소기치환페놀의 구체예로는, 부틸페놀, 헥실페놀, 옥틸페놀, 노닐페놀, 데실페놀, 도데실페놀, 헥사데실페놀, 옥타데실페놀, 에이코실페놀 등이 포함된다.

또, 일반식(VIII)로 표현되는 탄화수소기치환히드록시벤젠디카르복시산, 및 일반식(IX)로 표현되는 탄화수소기치환페놀에 있어서의 탄화수소기의 위치에 대해서는, 특별히 제한은 없다.

상기 일반식(IV) 및 (VII)로 표현되는 본발명의 치환히드록시방향족에스테르유도체는, 전기한 것과 마찬가지로 무회형청정제로서 유용하고, 예를 들면, (a)성분으로서, 당해 치환히드록시방향족에스테르유도체를 이용하고, 이것에 (b)성분으로서, 무회형분산제를 조합시키는 것에 의해, 고온안정성(고온 청정성)에 우수하고, 또한 미립자분산작용을 갖는 무회형청정분산제로서 바람직한 윤활제용 또는 연료용 첨가제조성물을 조제할 수 있다.

다시, 실시예에 의해 본발명을 구체적으로 설명하지만, 본발명은 이들 예에 의해 하등 한정되는 것은 아니다.

[참고예 1]

2리터의 오토클레이브안에, 폴리부텐 (Mw : 987) 1,100g, 브롬화세틸 6.4g (0.021몰) 및 무수말레인산 115g (1.2몰)을 넣은 후, 질소치환하고, 240℃에서 5시간 반응시켰다. 215℃로 온도를 낮춰, 미반응의 무수말레인산과 브롬화세틸을 감압유거하고, 140℃로 온도를 낮춰 여과시켰다. 획득한 폴리부테닐무수호박산의 수량은 1,099g이었다.

2리터의 분리가능한 플라스크안에, 획득한 폴리부테닐무수호박산 500g, 테트라에틸렌펜타민(TEPA : 도소(주)제) 64g (0.34몰) 및 광유 300g을 넣고, 질소기류아래 150℃에서 2시간 반응시켰다. 200℃로 온도를 높여, 미반응의 TEPA와 생성수를 감압유거하고, 140℃로 온도를 낮춰 여과시켰다. 획득한 폴리부테닐호박산이미드의 수량은 784g이었다.

500ml의 분리가능한 플라스크안에, 상기 폴리부테닐호박산이미드 240g과 붕산 28g을 넣고, 질소기류아래 150℃에서 4시간 반응시켰다. 150℃에서 생성수를 감압유거하고, 140℃로 온도를 낮춰 여과시켰다. 획득한 반응생성물의 수량은 231g이었다.

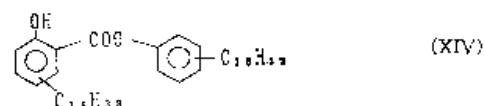
[실시예 1]

1리터의 플라스크안에, 헥사데실페놀 (1-헥사데센과 페놀과의 반응물) 319g (1몰)과 크실렌 200g을 넣고, 균일하게 되도록 교반했다. 70℃로 가열하고, 48중량% NaOH수용액 80g을 넣고, 질소기류아래에서 2시간동안 크실렌을 환류하여 물을 유거했다. 반응액을 1리터의 오토클레이브로 옮기고, 이산화탄소로 10kg/cm²G로 가압하여 155℃에서 1시간반응시켰다. 80℃로 온도를 낮추고, 2리터의 플라스크로 옮기고, 크실렌 120g을 넣어 균일하게 되도록 교반했다. 다시, 20중량% 황산 250g을 30분에 걸쳐 첨가하고, 1시간반응했다. 이 반응액을 수세한 후, 상분리하고, 여과하여 크실렌을 유거했다. 획득한 반응물의 수량은 312g이었다.

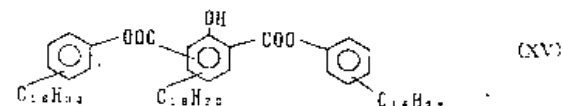
500ml의 플라스크안에, 획득한 반응물 300g과 헥사데실페놀 100g을 넣고, 질소기류아래 250℃에서 5시간 반응시켜, 250℃에서 생성수와 헥사데실페놀을 감압유거했다. 획득한 반응생성물의 수량은 195g이었다.

이 생성물은, 전해착탈이온화질량분석, 프로톤 핵자기공명분광, 및 ¹³C 핵자기공명분광의 결과에 따라, 하기의 식(XIV) 및 (XV)로 표현되는 화합물의 혼합물인 것이 확인되었다. 식(XIV) 및 (XV)로 표현되는 화합물의 비율은, 액체 크로마토그래피분석(검출기:시차굴절계)의 결과로부터, 식(XIV)의 화합물이 78면적% 및 식(XV)의 화합물이 22면적%인 것이 확인되었다.

식(XIV) : (헥사데실살리실산)헥사데실페닐에스테르



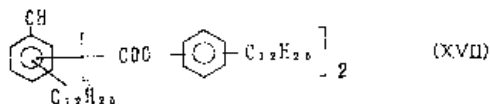
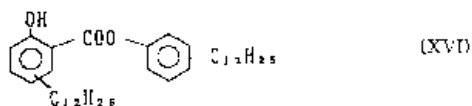
식(XV) : (헥사데실히드록시벤젠디카르복시산)비스(헥사데실페닐)에스테르



[실시예 2]

실시예 1에 있어서, 헥사데실페놀대신에 도데실페놀(1-도데센과 페놀의 반응물)을 이용한 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 해서 실시했다.

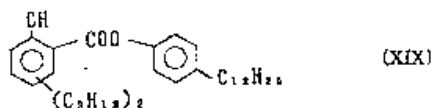
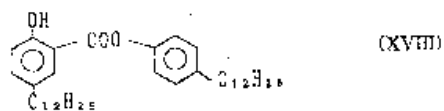
이 생성물은, 하기의 식(XVI) 및 (XVII)로 표현되는 화합물의 혼합물이었다.



[실시예 3]

실시예 1에 있어서, 헥사데실페놀대신에 도데실페놀과 디노닐페놀과의 혼합물(프로필렌 올리고머와 페놀과의 반응물)을 이용한 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 해서 실시했다.

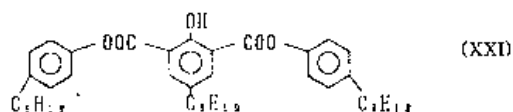
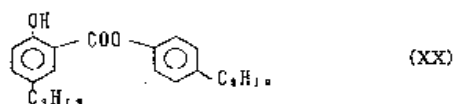
이 생성물은, 하기의 식(XVIII) 및 (XIX)로 표현되는 화합물의 혼합물이었다.



[실시예 4]

실시예 1에 있어서, 헥사데실페놀대신에 노닐페놀(프로필렌 올리고머와 페놀과의 반응물)을 이용한 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 해서 실시했다.

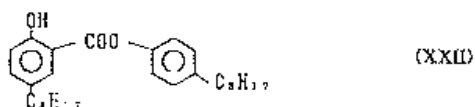
이 반응물은, 하기의 식(XX) 및 (XXI)로 표현되는 혼합물의 혼합물이었다.



[실시예 5]

실시예 1에 있어서, 5-옥틸살리실산과 p-옥틸페놀을 이용하여, 실시예 1과 마찬가지로 해서 실시했다.

이 생성물은, 하기의 식(XXII)로 표현되는 화합물이었다.



[실시예 6~10]

윤활제용 첨가제조성물(무회형청정분산제)의 조제

참고예 1에서 획득한 무회형분산제(붕산처리 폴리부테닐호박산이미드) 75중량%와 실시예 1~5에서 획득한

치환히드록시방향족에스테르유도체 25중량%를 배합하고, 윤활제용 첨가제조성물을 제조했다.

[실시에 11~15]

윤활유조성물의 조제

500 중성유분(neutral fraction)의 광유에, 윤활유조성물전량에 기초하여, 실시예 6~10의 윤활제용 첨가제조성물 10중량% (치환히드록시방향족에스테르유도체 2.5중량%, 무회형분산제 7.5중량%)를 배합하고, 윤활유조성물을 조제했다.

이 윤활유조성물의 성능을 하기의 열관시험(hot tube test)에 따라 평가했다. 그 결과를 제1표에 나타낸다.

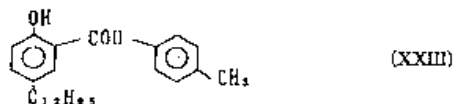
<열관시험 조건>

내경 2mm의 유리관안으로 공시유(a sample oil) 0.3ml/hr, 공기 10ml/min을 유리관의 온도를 310℃로 유지하면서 16시간 계속 흐르게 하였다. 유리관안에 부착한 래커(lacquer)와 색견본을 비교하고, 투명한 경우는 10점, 검은 경우는 0점으로 하여 평점을 부여함과 동시에, 유리관안에 부착한 래커의 중량을 측정했다. 평점이 높은 정도, 또, 래커중량이 적은 정도, 고성능인 것을 나타낸다.

[비교예 1]

실시에 1에 있어서, 헥사데실페놀대신에 도데실페놀(프로필렌 올리고머와 페놀과의 반응물)을 이용한 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 행하고, 다시 정제하여 5-도데실살리실산을 얻었다. 이 5-도데실살리실산과 p-크레졸을 실시예 1과 마찬가지로 해서 반응시켰다.

이 생성물은, 하기의 식(XXIII)로 표현되는 화합물이었다.

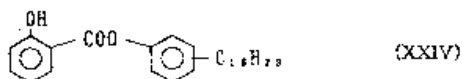


다음으로, 500중성유분의 광유에, 윤활유조성물전량에 기초하여, 상기 치환히드록시방향족에스테르유도체 2.5중량%와 참고예 1의 무회형분산제 7.5중량%를 배합하고, 윤활유조성물을 조제하여, 열관시험에 의해, 그 성능을 평가했다. 결과를 제1표에 나타낸다.

[비교예 2]

비교예 1에 있어서, 5-도데실살리실산대신에 살리실산을, p-크레졸대신에 헥사데실페놀(1-헥사데센과 페놀과의 반응물)을 이용한 이외는, 비교예 1과 마찬가지로 하여 실시했다.

이 생성물은, 하기의 식(XXIV)로 표현되는 화합물이었다.

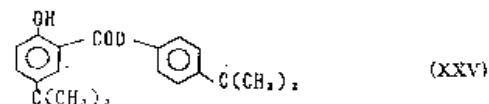


다음으로, 상기 화합물을 이용하고, 비교예 1과 마찬가지로 하여 윤활유 조성물을 조제하고, 열관시험에 의해, 그 성능을 평가했다. 결과를 제1표에 나타낸다.

[비교예 3]

비교예 1에 있어서, 5-도데실살리실산대신에 5-t-부틸살리실산을, p-크레졸대신에 p-t-부틸페놀을 이용한 이외는, 비교예 1과 마찬가지로 하여 실시했다.

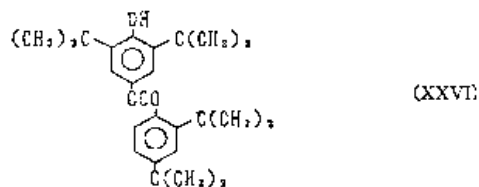
이 생성물은, 하기의 식(XXV)로 표현되는 화합물이었다.



다음으로, 상기 화합물을 이용하고, 비교예 1과 마찬가지로 하여 윤활유 조성물을 조제하고, 열관시험에 의해, 그 성능을 평가했다. 결과를 제1표에 나타낸다.

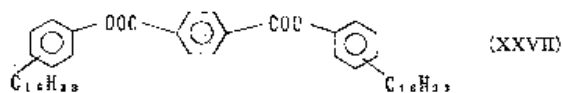
[비교예 4]

하기의 식(XXVI)로 표현되는 화합물을 이용하고, 비교예 1과 마찬가지로 하여 윤활유조성물을 조제하고, 열관시험에 의해, 그 성능을 평가했다. 결과를 제1표에 나타낸다.



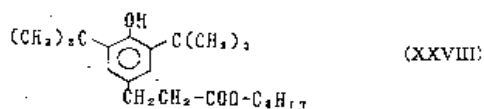
[비교예 5]

하기의 식(XXVII)로 표현되는 화합물을 이용하고, 비교예 1과 마찬가지로 하여 윤활유조성물을 조제하고, 열관시험에 의해, 그 성능을 평가했다. 결과를 제1표에 나타낸다.



[비교예 6]

하기의 식(XXVIII)로 표현되는 화합물을 이용하고, 비교예 1과 마찬가지로 하여 윤활유조성물을 제조하고, 열관시험에 의해, 그 성능을 평가했다. 결과를 제1표에 나타낸다.



[비교예 7 및 8]

비교예 1에 있어서, 식(XXIII)로 표현되는 치환히드록시방향족에스테르유도체대신에, 금속형청정제인 과염기성 칼슘페네이트 및 과염기성 칼슘살리실레이트를 각각 이용한 이외는, 비교예 1과 마찬가지로 하여 윤활유조성물을 조제하고, 열관시험에 의해, 그 성능을 평가했다. 결과를 제1표에 나타낸다.

[표 1]

	함 유 형 정 제			열관시험(310℃)	
	종 류	치 환 기		정점	비적분(mg)
		R ¹	R ²		
실시예 11	실시예 1의 에스테르	C ₁₆ H ₃₃	C ₁₆ H ₃₃	8	1>
실시예 12	실시예 2의 에스테르	C ₁₆ H ₃₃	C ₁₆ H ₃₃	8	1>
실시예 13	실시예 3의 에스테르	C ₁₆ H ₃₃ C ₁₆ H ₃₃	C ₁₆ H ₃₃	8	1>
실시예 14	실시예 4의 에스테르	C ₁₆ H ₃₃	C ₁₆ H ₃₃	7	1>
실시예 15	실시예 5의 에스테르	C ₁₆ H ₃₃	C ₁₆ H ₃₃	4	3
비교예 1	비교예 1의 에스테르	C ₁₂ H ₂₅	CH ₃	0	12
비교예 2	비교예 2의 에스테르	-	C ₁₆ H ₃₃	2	7
비교예 3	비교예 3의 에스테르	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	0	13
비교예 4	비교예 4의 에스테르	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	0	11
비교예 5	비교예 5의 에스테르	-	-	0	4>
비교예 6	비교예 6의 에스테르	-	-	0	13
비교예 7	과염기성Ca 페네이트	-	-	0	78
비교예 8	과염기성Ca 살리실레이트	-	-	0	30

제1표로부터 이해되듯이, 본 발명의 윤활제용 첨가제를 이용한 실시예 11~15의 윤활유조성물은, 비교예 1~4의 치환 또는 무치환의 히드록시방향족에스테르유도체, 비교예 5의 히드록시기를 갖지 않는 방향족에스테르유도체, 비교예 6의 옥타데실-3-(3, 5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, 비교예 7 및 8의 금속형청정제인 과염기성 칼슘페네이트 및 과염기성 칼슘살리실레이트를 이용한 윤활유조성물에 비하여, 열관시험에서 양호한 성적을 나타내고, 우수한 고온안정성(고온청정성)을 나타냈다.

[실시예 16 및 17]

윤활유조성물의 조제

150 중성유분의 광유에, 윤활유조성물전량에 기초하여, 실시예 1, 2에서 획득한 치환히드록시방향족에스테르유도체 5중량%를 배합하고, 윤활유조성물을 조제했다.

이 윤활유조성물의 성능을 하기의 셸포볼시험(shell four-ball test)에 의해 평가했다. 그 결과를 제2표에 나타낸다.

(셸포볼시험)

ASTM D-2783에 의거하여, 하중 30kg, 오일온도 75℃, 시간 60분의 조건으로 측정하고, 셸마모량 (mm)을 구했다.

[비교예 9]

150 중성유분의 광유를 셸포볼시험에 의해 평가했다. 그 결과를 제2표에 나타낸다.

[표 2]

	한류에스테르유도체		셸마모량 (30kg, 60분, 75℃) (mm)
	종 류	첨유량(wt%)	
실시예 16	실시예 1의 에스테르	5	0.44
실시예 17	실시예 2의 에스테르	5	0.44
비교예 9		-	0.59

제2표로부터, 본 발명의 윤활제용 첨가제는, 마모특성에도 우수하다는 것이 판명된다.

[실시예 18]

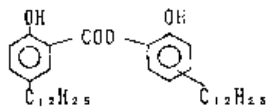
1리터의 플라스크안에, *p*-도데실페놀(프로필렌 올리고머와 페놀과의 반응물) 262g (1.0몰)과 크실렌 262g을 넣고, 균일하게 되도록 교반했다. 70℃로 가열하고, 48중량% 수산화나트륨 수용액을 넣고, 질소기류하에 2시간동안 크실렌을 환류하여 물을 제거했다. 반응액을 1리터의 오토클레이브로 옮기고, 이산화탄소로 10kg/cm²G로 가압하여 155℃에서 1시간 반응시켰다. 80℃로 온도를 낮추고, 1리터의 플라스크로 옮겨서 교반했다.

다시, 20중량% 황산수용액 250g을 30분에 걸쳐 적하하고, 1시간동안 반응했다. 이 반응액을 수세한 후, 상분리하고, 다음으로, 여과하여 크실렌을 제거했다. 수량은 257g이었다. 다시, 정제하여 5-도데실살리실산을 얻었다.

500ml의 플라스크안에, 5-도데실살리실산 110g과 도데실카테콜(프로필렌올리고머와 카테콜의 반응물) 100g을 첨가, 250℃에서 5시간 반응시켜, 250℃에서 생성수와 미반응물을 감압유거했다.

이 생성물은, 하기의 식(XXIX)로 표현되는 화합물을 주성분으로 하는 것이었다.

식(XXIX) : (5-도데실-2-히드록시안식향산)도데실-2-히드록시페닐에스테르



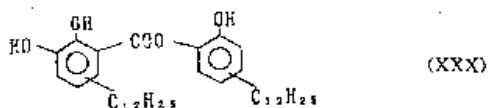
(XXIX)

[실시예 19]

실시예 18에 있어서, *p*-도데실페놀대신에 도데실카테콜을 이용한 이외는, 실시예 18과 마찬가지로 하여 실시했다.

이 생성물은, 하기의 식(XXX)로 표현되는 화합물을 주성분으로 하는 것이었다.

식(XXX) : (도데실-2, 3-디히드록시안식향산)도데실-2-히드록시페닐에스테르

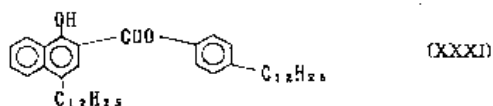


[실시에 20]

실시에 18에 있어서, p-도데실페놀대신에 4-도데실-1-나프톨을, 도데실 카테콜대신에 p-도데실페놀을 이용한 이외는, 실시에 18과 마찬가지로 하여 실시했다.

이 생성물은, 하기의 식(XXXI)로 표현되는 화합물을 주성분으로 하는 것이었다.

식(XXXI) : (4-도데실-1-히드록시-2-나프토에산) 4-도데실페닐에스테르



[실시에 21~23]

윤활제용 첨가제조성물(무회형청정분산제)의 조제

참고예 1에서 획득한 무회형분산제(붕산처리 폴리부테닐호박산이미드) 75중량%와 실시에 18~20에서 획득한 치환히드록시방향족에스테르유도체 25중량%를 배합하고, 윤활제용 첨가제조성물을 조제했다.

[실시에 24~26]

윤활유조성물의 조제

500 중성유분의 광유에, 윤활유조성물전량에 기초하여 실시에 21~23의 윤활제용 첨가제조성물 10중량% (치환히드록시방향족에스테르유도체 2.5중량%, 무회형분산제 7.5중량%)를 배합하고, 윤활유조성물을 조제했다.

이 윤활유조성물의 성능을, 실시에 11~15와 마찬가지로의 열관시험에 의해 평가했다. 그 결과를 제3표에 나타낸다.

[표 3]

	합유첨점제의 종류	열 관 시험 (310℃)	
		점 점	회전율 (rpm)
실시에 24	실시에 18의에스테르	8	1>
실시에 25	실시에 19의 에스테르	8	1>
실시에 26	실시에 20의에스테르	6	1>

[실시에 27]

실시에 1과 전부 마찬가지로 하여, 전기식(XIV) 및 (XV)로 표현되는 화합물의 혼합물 195g을 얻었다. 이 혼합물은, 액체 크로마토그래피분석(검출기 : 시차굴절계)의 결과, 식(XIV)의 화합물이 78면적% 및 식(XV)의 화합물이 22면적%이었다.

다음으로, 이 혼합물로부터, 액체 크로마토그래피에 의해, 전기식(XIV)로 표현되는 (헥사데실살리실산)헥사데실페닐에스테르 및 전기식(XV)로 표현되는 (헥사데실히드록시벤젠디카르복시산) 비스 (헥사데실페닐)에스테르를 분리했다.

식(XIV)로 표현되는 화합물의 전해착탈이온화질량분석, 프로톤 핵자기공명분광, 및 ^{13}C 핵자기공명분광의 결과를, 각각 제1도, 제2도 및 제3도에 나타낸다.

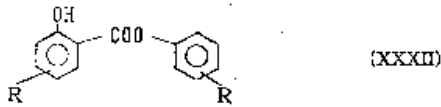
또, 식(XV)로 표현되는 화합물의 전해착탈이온화질량분석, 프로톤 핵자기공명분광, 및 ^{13}C 핵자기공명분광의 결과를, 각각 제4도, 제5도 및 제6도에 나타낸다.

[실시에 28]

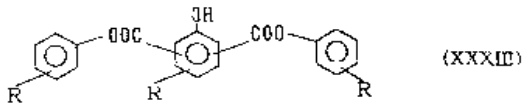
실시에 1에 있어서, 헥사데실페놀대신에 탄소수 11, 12, 13, 14 및 15의 혼합 알킬페놀(프로필렌 올리고머와 페놀과의 반응물)을 이용한 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 실시했다.

생성물로부터, 액체크로마토그래피에 의해, 하기의 식(XXXII)로 표현되는 혼합물 및 식(XXXIII)로 표현되는 혼합물을 분리했다.(식중, R은 탄소수 11~15의 알킬기를 나타낸다.).

식(XXXII) : (혼합 C₁₁~C₁₅ 알킬살리실산) 혼합 C₁₁~C₁₅ 알킬페닐에스테르



식(XXXIII) : (혼합 C₁₁~C₁₅ 알킬히드록시벤젠디카르복시산) 비스 (혼합 C₁₁~C₁₅ 알킬페닐)에스테르



식(XXXII)로 표현되는 혼합물의 전해착탈이온화질량분석의 결과를 제7도에, 식(XXXIII)로 표현되는 혼합물의 전해착탈이온화질량분석의 결과를 제8도에 나타낸다.

[실시에 29]

실시에 4와 전부 마찬가지로 실시하여, 전기(XX) 및 (XXI)로 표현되는 화합물의 혼합물을 얻었다.

다음으로, 이 혼합물로부터, 액체크로마토그래피에 의해, 전기식(XX)로 표현되는 (5-노닐살리실산) p-노닐페닐에스테르 및 전기식(XXI)로 표현되는 (5-노닐-2-히드록시-1, 3-벤젠디카르복시산)비스(p-노닐페닐)에스테르를 분리했다.

(XX)로 표현되는 화합물의 전해착탈이온화질량분석, 프로톤 핵자기공명 분광, 및 ¹³C 핵자기공명분광의 결과를, 각각 제9도, 제10도 및 제11도에 나타낸다.

또, (XXI)로 표현되는 화합물의 전해착탈이온화질량분석, 프로톤 핵자기 공명분광, 및 ¹³C 핵자기공명분광의 결과를, 각각 제12도, 제13도 및 제14도에 나타낸다.

[실시에 30~32]

(1) 윤활제용 첨가제조성물(무회형정분산제)의 조제

참고예 1에서 얻은 무회형분산제(붕산처리 폴리부테닐호박산이미드) 75중량%와 실시예 27~29에서 얻은 식(XIV), (XXXII) 및 (XX)로 표현되는 치환히드록시방향족에스테르유도체 25중량%를 배합하고, 윤활제용 첨가제조성물을 조제했다.

(2) 윤활유조성물의 조제

500 중성유분의 광유에, 윤활유조성물전량에 기초하여, 상기(1)에서 얻은 윤활제용 첨가제조성물 10중량%(치환히드록시방향족에스테르유도체 2.5중량%, 무회형분산제 7.5중량%)를 배합하고, 윤활유조성물을 조제했다.

이 윤활유조성물의 성능을, 실시예 11~15와 마찬가지로의 열관시험에 의해 평가했다. 그 결과를 제4표에 나타낸다.

[표 4]

	종 류	치 환 기		열관시험(310℃)	
		R ⁶	R ⁷	평점	회적점(mg)
실시예 30	실시예 27의 에스테르(XIV)	C ₁₅ H ₃₃	C ₁₅ H ₃₃	8	1>
실시예 31	실시예 28의 에스테르(XXXII)	C ₁₁ H ₂₃ ~ C ₁₅ H ₃₁	C ₁₁ H ₂₃ ~ C ₁₅ H ₃₁	8	1>
실시예 32	실시예 29의 에스테르(XX)	C ₉ H ₁₉	C ₉ H ₁₉	7	1>

[실시에 33~35]

(1) 윤활제용 첨가제조성물(무회형청정분산제)의 조제

참고예 1에서 얻은 무회형분산제(붕산처리 폴리부테닐호박산이미드) 75중량%와 실시예 27~29에서 얻은 식(XV), (XXXIII) 및 (XXI)로 표현되는 치환히드록시방향족에스테르유도체 25중량%를 배합하고, 윤활제용 첨가제조성물을 조제했다.

(2) 윤활유조성물의 조제

500 중성유분의 광유에, 윤활유조성물전량에 기초하여, 상기(1)에서 얻은 윤활제용 첨가제조성물 10중량%(치환히드록시방향족에스테르유도체 2.5중량%, 무회형분산제 7.5중량%)를 배합하고, 윤활유조성물을 조제했다.

이 윤활유조성물의 성능을, 실시예 11~15와 마찬가지로의 열관시험에 의해 평가했다. 그 결과를 제5표에 나타낸다.

[표 5]

	함유정제제의 종류	열관시험(310℃)	
		평 점	포식물(mg)
실시예 33	실시에 27의 에스테르(XV)	8	1>
실시예 34	실시에 28의 에스테르(XXXIII)	8	1>
실시예 35	실시에 29의 에스테르(XXI)	8	1>

[실시예 36]

연료조성물의 조제

디젤 경유 (비점 180~350℃)에, 조성물전량에 기초하여, $C_{16}H_{33}NH(CH_2CH_2O)_6H$ 로 표시되는 폴리에틸렌화합물 1중량%와 실시예 1의 치환히드록시방향족에스테르유도체 0.2중량%를 배합하고, 디젤경유조성물을 조제했다.

이 조성물의 성능을 하기의 저장안정성시험에 의해 평가했다. 그 결과를 제6표에 나타낸다.

〈저장안정성시험〉

시험관에 디젤경유조성물 100ml를 채취하고, 코르크마개를 해서 암소에 2개월간 방치후, 생성된 슬러지(sludge)의 중량을 측정했다.

[비교예 10]

디젤경유에, 조성물전량에 기초하여, 실시예 36에서 이용한 폴리옥시에틸렌화합물 1중량%를 배합하여 디젤경유조성물을 조제하고, 실시예 36과 마찬가지로 하여, 저장안정성시험을 행하고, 그 성능을 평가했다. 결과를 제6표에 나타낸다.

[표 6]

	함유 에스테르유도체		저장안정성시험 슬러지중량 (mg/100ml)
	종 류	함유량(wt%)	
실시예 36	실시에 1의 에스테르	0.2	1이하
비교예 10		-	10

본 발명의 특정의 치환히드록시방향족에스테르유도체로 이루어지는 윤활제용 또는 연료용 첨가제는, 내연기관용 엔진 오일, 기어 오일, 베어링 오일, 완충장치(shock absorber) 오일 및 공업용 윤활유, 또는 내연기관용 연료에 배합할 수 있다.

또, 이 윤활제용 첨가제는, 우수한 무회형청정제 및 마모방지제로서 유용하고, 다시 무회형분산제를 함유하는 윤활제용 첨가제조성물은, 고온안정성(고온청정성)에 우수하고, 또한 미립자분산성을 가지며, 윤활유용의 우수한 무회형청정분산제로서 유용하고, 특히 미래의 심각한 배기가스규제에 대응한 디젤엔진 오일 및 메탄올엔진 오일에 배합하여 사용할 수 있다.

상기 연료용 첨가제는, 무회형청정제로서 유용함과 동시에, 경유의 저유황화에 수반하는 분사펌프의 마모방지제로서, 또한 폴리에틸렌화합물 등의 분진저감제 등을 첨가한 디젤경유조성물의 저장안정제로서도 유용하다. 다시, 무회형분산제를 함유하는 연료첨가제조성물은, 고온안정성(고온청정성)에 우수하고, 또한 미립자분산성을 가지며, 연료조성물의 우수한 무회형청정분산제로서 유용하고, 내연기관의 기화기나

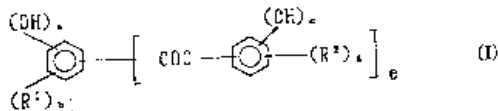
인젝터(injector)의 퇴적물의 부착을 방지했고, 부착물을 제거할 수 있다. 따라서, 이 연료첨가제 조성물은, 가솔린, 경유(kerosine), 경유 등에 배합할 수 있다.

다시, 본 발명의 새로운 치환히드록시방향족에스테르유도체는, 마찬가지로 상기의 용도에 제공할 수 있다.

(57) 청구의 범위

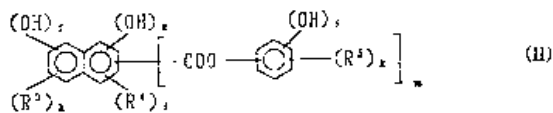
청구항 1

일반식 (I)



[식중, R^1 및 R^2 은, 각각 탄소수 60이상의 유기기를 나타내고, 그들은 서로 같아도 좋고 달라도 좋으며, a, b, c, d 및 e는, 각각 $1 \leq a \leq 3$, $1 \leq b \leq 3$, $0 \leq c \leq 3$, $1 \leq d \leq 3$, $1 \leq e \leq 3$, $3 \leq (a+b+c) \leq 6$ 및 $1 \leq (c+d) \leq 5$ 의 관계를 만족하는 정수를 나타낸다. 또, R^1 및 R^2 가 복수인 경우는, 복수의 R^1 및 R^2 는, 각각에 있어서 같아도 좋고 달라도 좋다.]

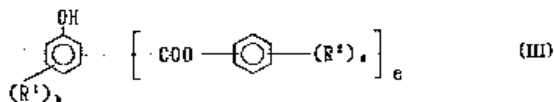
및 일반식 (II)



[식중, R^3 , R^4 및 R^5 는, 각각 탄소수 60이상의 유기기를 나타내고, 그들은 서로 같아도 좋고 달라도 좋으며, f, g, h, i, j, k 및 m은, 각각 $0 \leq f \leq 3$, $0 \leq g \leq 3$, $1 \leq (f+g) \leq 3$, $0 \leq h \leq 4$, $0 \leq i \leq 3$, $1 \leq (h+i) \leq 6$, $0 \leq j \leq 3$, $1 \leq k \leq 3$, $1 \leq m \leq 3$, $3 \leq (f+g+h+i+m) \leq 8$ 및 $1 \leq (j+k) \leq 5$ 의 관계를 만족하는 정수를 나타낸다. 또, R^3 , R^4 및 R^5 가 복수인 경우는, 복수의 R^3 , R^4 및 R^5 는, 각각에 있어서 같아도 좋고 달라도 좋다.]로 표현되는 치환히드록시방향족에스테르유도체중에서 선택된 적어도 1종으로 이루어지는 윤활제용 첨가제.

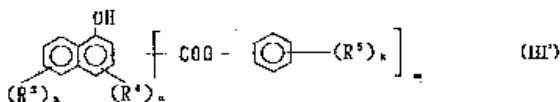
청구항 2

제1항에 있어서, 치환히드록시방향족에스테르유도체가, 일반식 (III)



[식중, R^1 및 R^2 는, 각각 탄소수 60이상의 유기기를 나타내고, 그들은 서로 같아도 좋고 달라도 좋으며, b, d 및 e는, 각각 $1 \leq b \leq 3$, $1 \leq d \leq 3$, $1 \leq e \leq 3$ 및 $2 \leq (b+e) \leq 5$ 의 관계를 만족하는 정수를 나타낸다. 또, R^1 및 R^2 가 복수인 경우는, 복수의 R^1 및 R^2 는, 각각에 있어서 같아도 좋고 달라도 좋다.]

또는 일반식 (III')



[식중, R^3 , R^4 및 R^5 는, 각각 탄소수 60이상의 유기기를 나타내고, 그들은 서로 같아도 좋고 달라도 좋으며, h, n, k 및 m은, 각각 $0 \leq h \leq 4$, $0 \leq n \leq 2$, $1 \leq (h+n) \leq 6$, $1 \leq k \leq 3$, $1 \leq m \leq 3$ 및 $2 \leq (h+n+m) \leq 7$ 의 관계를 만족하는 정수를 나타낸다. 또, R^3 , R^4 및 R^5 가 복수인 경우는, 복수의 R^3 , R^4 및 R^5 는, 각각에 있어서 같아도 좋고 달라도 좋다.]로 표현되는 것인 윤활제용 첨가제.

청구항 3

(a) 일반식 (I) 및 (II)로 표현되는 치환히드록시방향족에스테르유도체중에서 선택된 적어도 1종 및 (b) 무회분산제를 함유해서 되는 윤활제용 첨가제 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 치환히드록시방향족에스테르유도체가, 일반식 (III) 또는 (III')로 표현되는 것인 윤활제용

첨가제 조성물.

청구항 5

윤활기유에 대하여, 일반식(Ⅰ) 및 (Ⅱ)로 표현되는 치환히드록시방향족 에스테르유도체중에서 선택된 적어도 1종을 함유해서 되는 윤활유 조성물.

청구항 6

윤활기유에 대하여, (a)일반식(Ⅰ) 및 (Ⅱ)로 표현되는 치환히드록시방향족에스테르유도체중에서 선택된 적어도 1종 및 (b)무회형분산제를 함유해서 되는 윤활유 조성물.

청구항 7

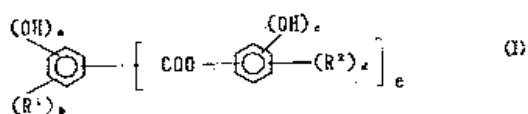
제5항 또는 제6항에 있어서, 치환히드록시방향족에스테르유도체가, 일반식(Ⅲ) 또는 (Ⅲ')로 표현되는 것인 윤활유 조성물.

청구항 8

제5항 또는 제6항에 있어서, 내연기관용 윤활유 조성물인 윤활유 조성물.

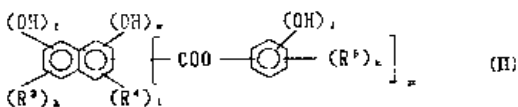
청구항 9

일반식(Ⅰ)



[식중, R^1 및 R^2 은, 각각 탄소수 60이상의 유기기를 나타내고, 그들은 서로 같아도 좋고 달라도 좋으며, a, b, c, d 및 e는, 각각 $1 \leq a \leq 3$, $1 \leq b \leq 3$, $0 \leq c \leq 3$, $1 \leq d \leq 3$, $1 \leq e \leq 3$, $3 \leq (a+b+e) \leq 6$ 및 $1 \leq (c+d) \leq 5$ 의 관계를 만족하는 정수를 나타낸다. 또, R^1 및 R^2 가 복수인 경우는, 복수의 R^1 및 R^2 는, 각각에 있어서 같아도 좋고 달라도 좋다.]

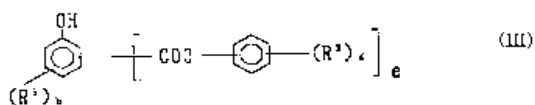
및 일반식(Ⅱ)



[식중, R^3 , R^4 및 R^5 는, 각각 탄소수 60이상의 유기기를 나타내고, 그들은 서로 같아도 좋고 달라도 좋으며, f, g, h, i, j, k 및 m은, 각각 $0 \leq f \leq 3$, $0 \leq g \leq 3$, $1 \leq (f+g) \leq 3$, $0 \leq h \leq 4$, $0 \leq i \leq 3$, $1 \leq (h+i) \leq 6$, $0 \leq j \leq 3$, $1 \leq k \leq 3$, $1 \leq m \leq 3$, $3 \leq (f+g+h+i+m) \leq 8$ 및 $1 \leq (j+k) \leq 5$ 의 관계를 만족하는 정수를 나타낸다. 또, R^3 , R^4 및 R^5 가 복수인 경우는, 복수의 R^3 , R^4 및 R^5 는, 각각에 있어서 같아도 좋고 달라도 좋다.]로 표현되는 치환히드록시방향족에스테르유도체중에서 선택된 적어도 1종으로 이루어지는 연료용 첨가제.

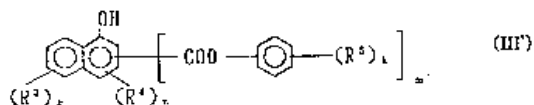
청구항 10

제9항에 있어서, 치환히드록시방향족에스테르유도체가, 일반식(Ⅲ)



[식중, R^1 및 R^2 는, 각각 탄소수 60이상의 유기기를 나타내고, 그들은 서로 같아도 좋고 달라도 좋으며, b, d 및 e는, 각각 $1 \leq b \leq 3$, $1 \leq d \leq 3$, $1 \leq e \leq 3$ 및 $2 \leq (b+e) \leq 5$ 의 관계를 만족하는 정수를 나타낸다. 또, R^1 및 R^2 가 복수인 경우는, 복수의 R^1 및 R^2 는, 각각에 있어서, 같아도 좋고 달라도 좋다.]

또는 일반식(Ⅲ')



[식중, R^3 , R^4 및 R^5 는, 각각 탄소수 60이상의 유기기를 나타내고, 그들은 서로 같아도 좋고 달라도 좋으며, h, n, k 및 m은, 각각 $0 \leq h \leq 4$, $0 \leq n \leq 2$, $1 \leq (h+n) \leq 6$, $1 \leq k \leq 3$, $1 \leq m \leq 3$ 및 $2 \leq (h+n+m) \leq 7$ 의 관계를 만족하는 정수를 나타낸다. 또, R^3 , R^4 및 R^5 가 복수인 경우는, 복수의 R^3 , R^4 및 R^5 는, 각각에 있어

서 같아도 좋고 달라도 좋다.]로 표현되는 것인 연료용 첨가제.

청구항 11

(a)일반식(Ⅰ) 및 (Ⅱ)로 표현되는 치환히드록시방향족에스테르유도체중에서 선택된 적어도 1종 및 (b)무회형분산제를 함유해서 되는 연료용 첨가제조성물.

청구항 12

제11항에 있어서, 치환히드록시방향족에스테르유도체가, 일반식(Ⅲ) 또는 (Ⅲ')으로 표현되는 것인 연료용 첨가제조성물.

청구항 13

연료에 대하여, 일반식(Ⅰ) 및 (Ⅱ)로 표현되는 치환히드록시방향족에스테르유도체중에서 선택된 적어도 1종을 함유해서 되는 연료조성물.

청구항 14

연료에 대하여, (a)일반식(Ⅰ) 및 (Ⅱ)로 표현되는 치환히드록시방향족에스테르유도체중에서 선택된 적어도 1종 또는 (b)무회형분산제를 함유해서 되는 연료조성물.

청구항 15

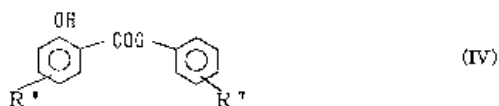
제13항 또는 제14항에 있어서, 치환히드록시방향족에스테르유도체가, 일반식(Ⅲ) 또는 (Ⅲ')로 표현되는 것인 연료조성물.

청구항 16

제13항 또는 제14항에 있어서, 내연기관용 연료조성물인 연료조성물.

청구항 17

일반식(Ⅳ)



[식중, R^6 및 R^7 은, 각각 탄소수 9~20의 알킬기를 나타내고, 그들은 같아도 좋고 달라도 좋다.]로 표현되는 치환히드록시방향족에스테르유도체.

청구항 18

제17항에 있어서, 일반식(V)



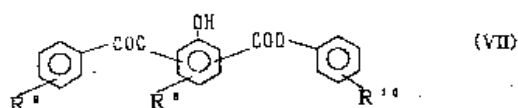
[식중, R^6 은 탄소수 9~20의 알킬기를 나타낸다.]로 표현되는 알킬기치환살리실산과, 일반식(VI)



[식중, R^7 은 탄소수 9~20의 알킬기를 나타낸다.]로 표현되는 알킬기치환페놀을, 무촉매 또는 촉매의 존재 하에 반응시키는 것을 특징으로 하는 치환히드록시방향족에스테르유도체의 제조방법.

청구항 19

일반식(VII)



[식중, R^8 , R^9 및 R^{10} 은, 각각 탄소수소기를 나타내고, 그들은 서로 같아도 좋고 달라도 좋다.]로 표현되는 치환히드록시방향족에스테르유도체.

청구항 20

제19항에 있어서, 일반식(VII)이 R^8 이 알킬기인 치환히드록시방향족에스테르유도체.

청구항 21

제19항에 있어서, 일반식(VIII)



[식중, R^8 은 탄화수소기를 나타낸다.]로 표현되는 탄화수소기치환히드록시벤젠디카르복시산과, 일반식(IX)



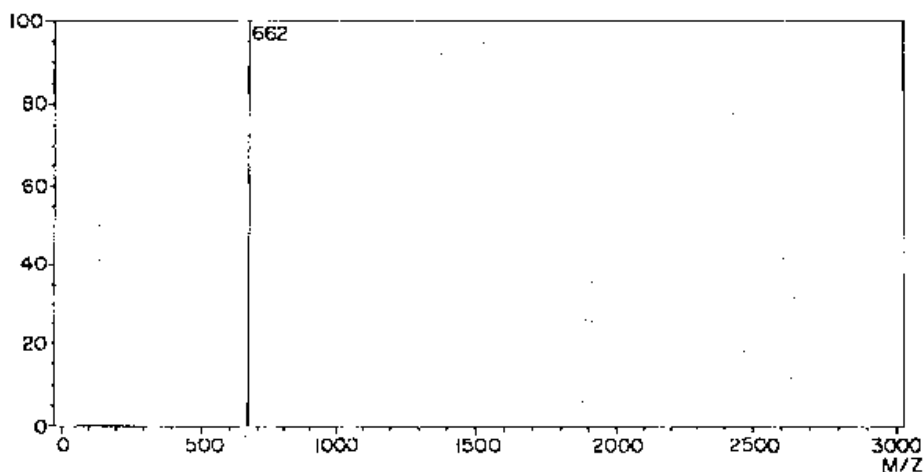
[식중, R^{11} 은 R^9 또는 R^{10} 이고, 탄화수소기를 나타낸다.]로 표현되는 탄화수소기치환페놀의 적어도 1종을, 무촉매 또는 촉매의 존재하에 반응시키는 것을 특징으로 하는 치환히드록시방향족에스테르유도체의 제조 방법.

청구항 22

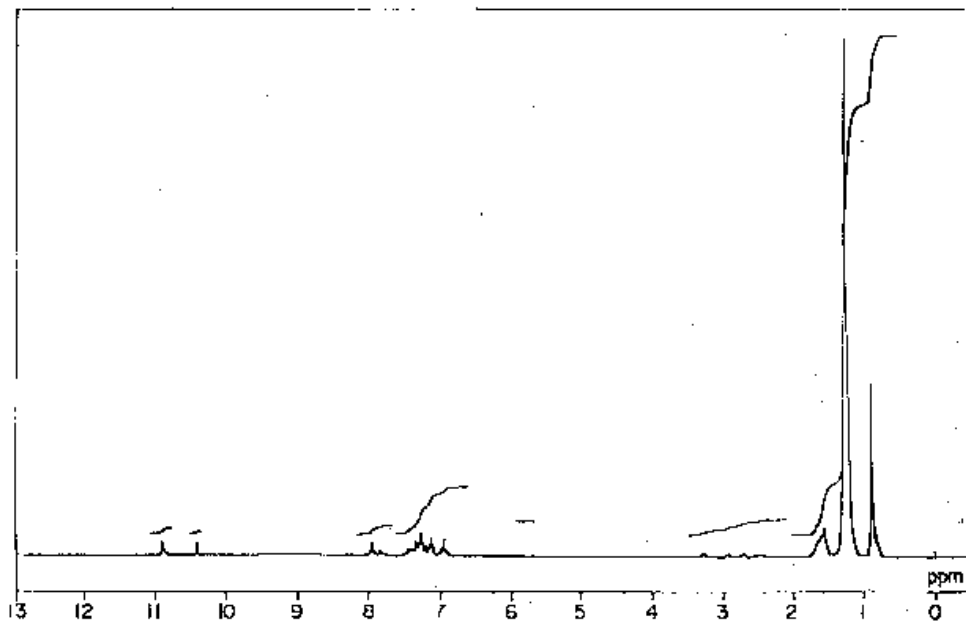
제21항에 있어서, 일반식(VIII)의 R^8 이 알킬기인 치환히드록시방향족에스테르유도체의 제조방법.

도면

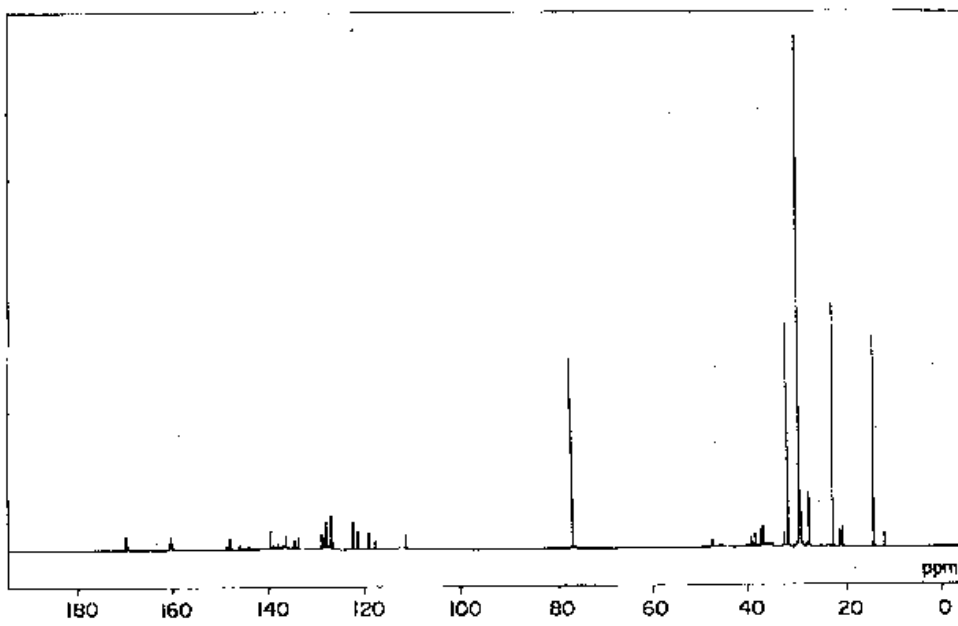
도면1



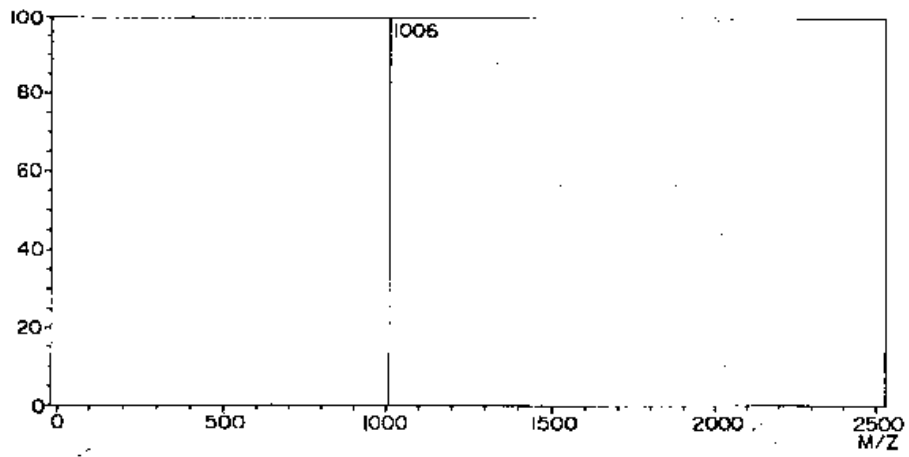
도면2



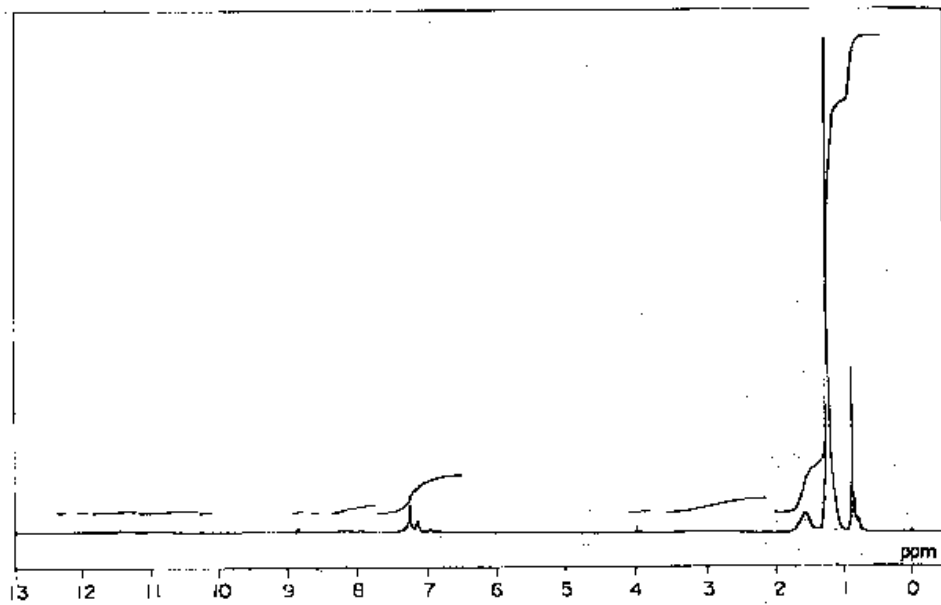
도면3



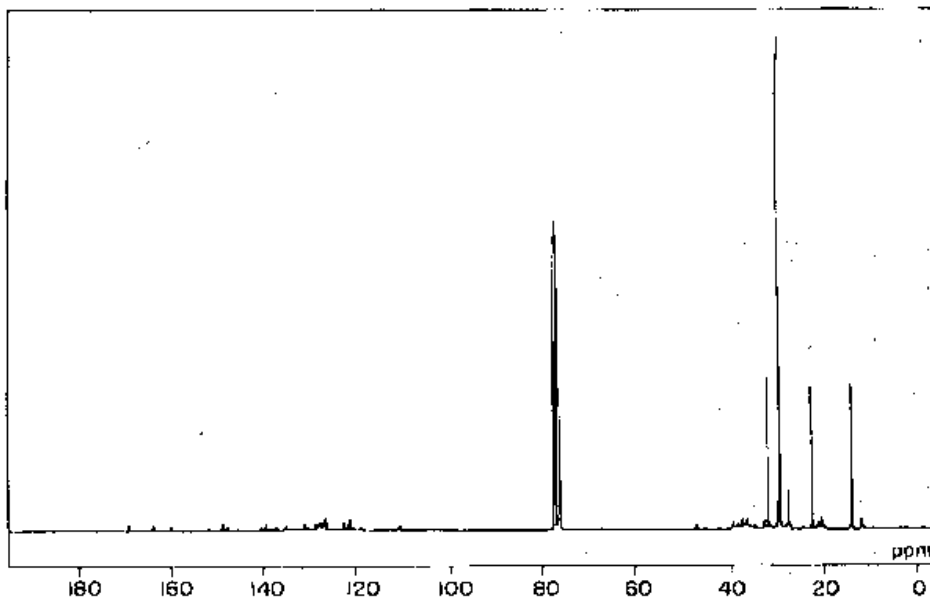
도면4



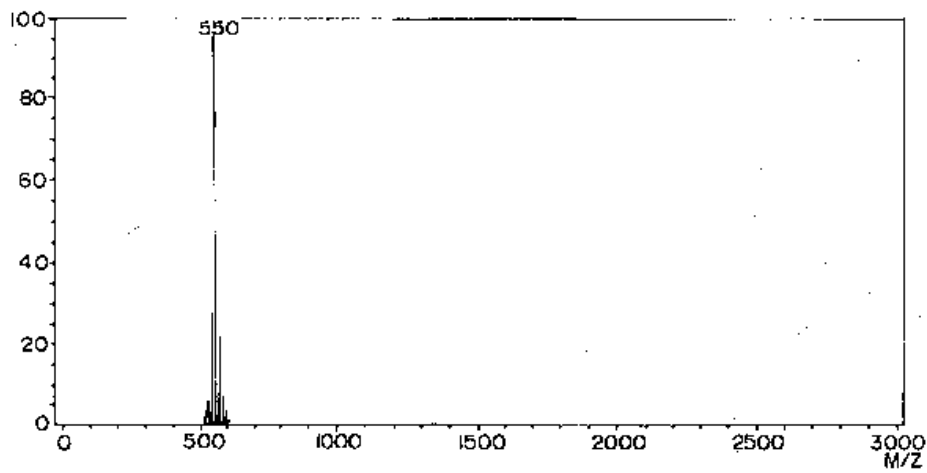
도면5



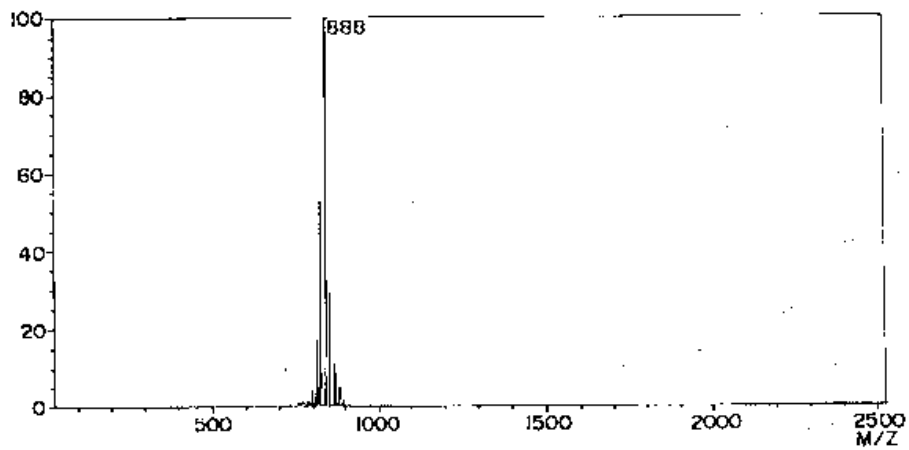
도면6



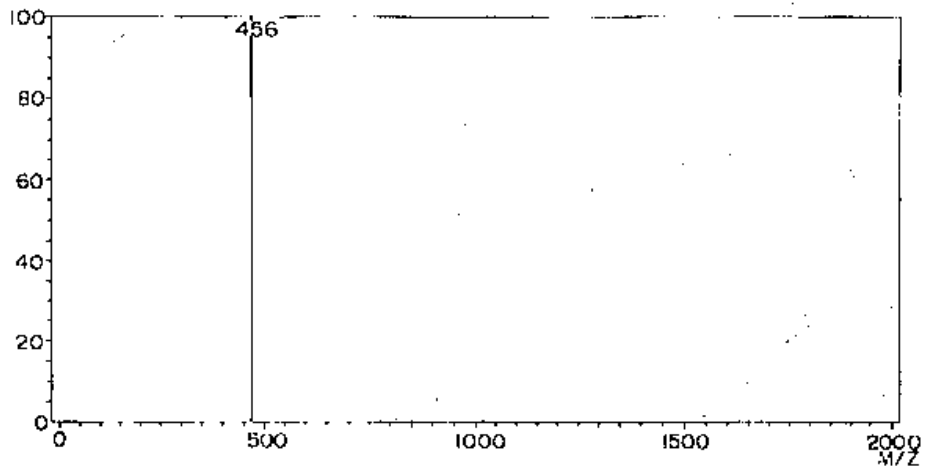
도면7



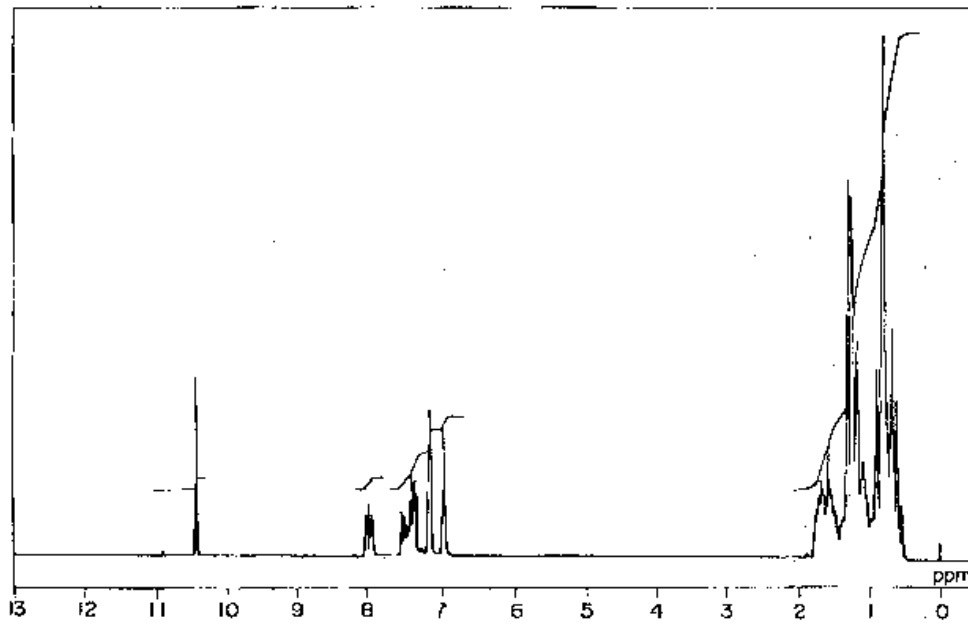
도면8



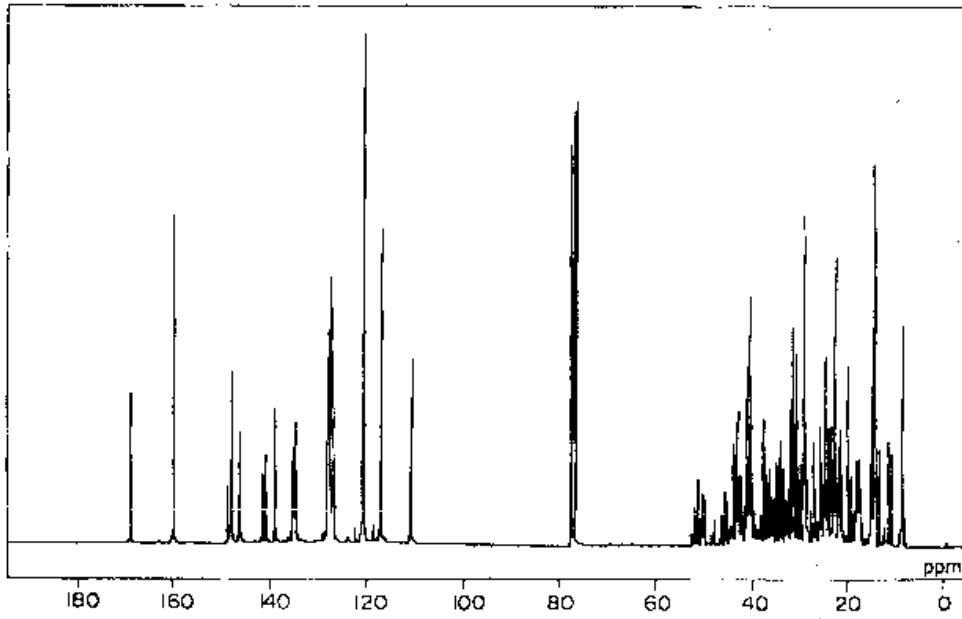
도면9



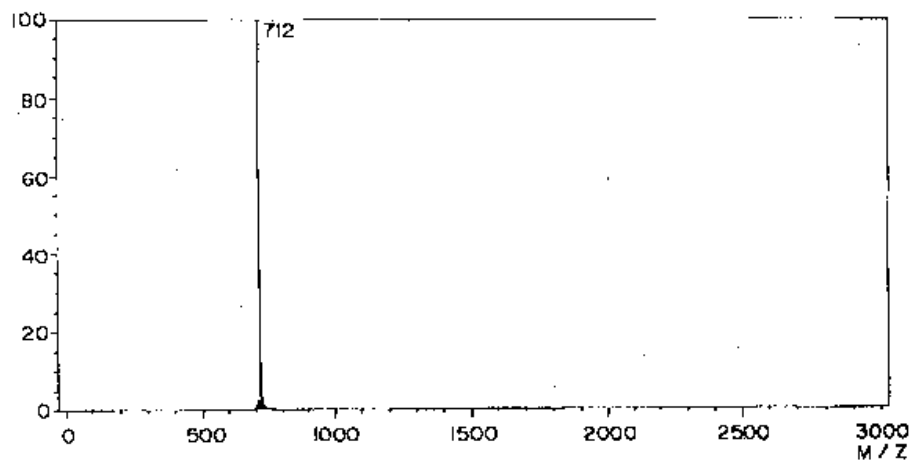
도면10



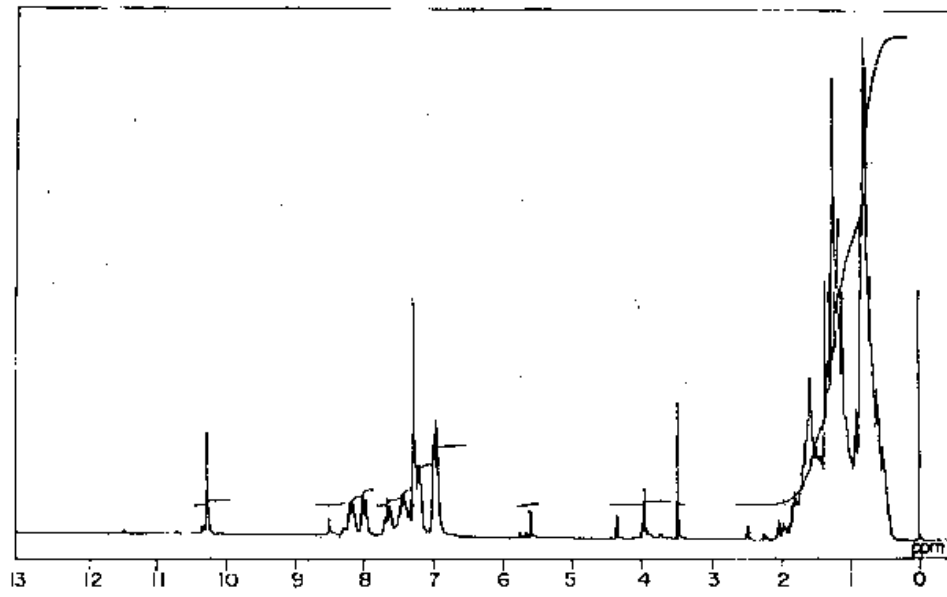
도면11



도면12



도면13



도면14

