



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년11월06일

(11) 등록번호 10-1325824

(24) 등록일자 2013년10월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 $C10M\ 141/10$ (2006.01) $C10N\ 30/06$ (2006.01)
 $C10N\ 40/04$ (2006.01) $C10N\ 60/14$ (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7011164
(22) 출원일자(국제) 2008년10월11일
심사청구일자 2011년10월06일
(85) 번역문제출일자 2008년05월09일
(65) 공개번호 10-2008-0058472
(43) 공개일자 2008년06월25일
(86) 국제출원번호 PCT/US2006/039768
(87) 국제공개번호 WO 2007/044820
국제공개일자 2007년04월19일
(30) 우선권주장
60/725,360 2005년10월11일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20050148476 A1
전체 청구항 수 : 총 15 항

(73) 특허권자
더루우브리콜코오폰레이션
미합중국오하이오주44092-2298위클리프레이크랜드
드부라마아드29400
(72) 발명자
바틀리, 스튜어트
미국 오하이오 44092 위클리프 레이크랜드 블러바
드 29400
라히리, 쉬레야시
미국 오하이오 44092 위클리프 레이크랜드 블러바
드 29400
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
차윤근

심사관 : 임성택

(54) 발명의 명칭 마찰조정제로서 아민과 하이드록시산의 생성물을 포함하는 윤활 조성물을 이용한 변속기의 윤활방법

(57) 요약

다량의 윤활성 점도의 오일(oil of lubricating viscosity); 구조식 $R^1R^2N-C(X)R^3$ 으로 표현되되, 상기 식에서 X는 O 또는 S이고, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 탄소원자수가 6개 이상인 하이드로카빌 그룹(hydrocarbaryl group)이며, R^3 은 탄소원자수가 1 내지 6개인 하이드록시알킬 그룹이거나, 또는 상기 하이드록시알킬 그룹과, 이의 하이드록실 그룹을 통한 아실화제와의 축합에 의해 형성된 그룹인 것인, 아마이드; 질소-함유 분산제(dispersant); 인-함유 화합물을 함유하는 조성물이 변속기를 윤활하는데 적절하다.

(72) 발명자

베이커, 마크, 알.

미국 오하이오 44092 위클리프 레이크랜드 블러바
드 29400

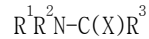
딕슨, 크레이그, 디.

미국 오하이오 44092 위클리프 레이크랜드 블러바
드 29400

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 다량의 윤활성 점도의 오일(oil of lubricating viscosity);
(b) 하기의 구조식으로 표현되되,



상기 식에서 X는 O 또는 S이고, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 탄소원자수가 6개 이상인 하이드로카빌 그룹(hydrocarbaryl group)이며, R^3 은 탄소원자수가 1 내지 6개인 하이드록시알킬 그룹이거나, 또는 상기 하이드록시알킬 그룹과, 이의 하이드록실 그룹을 통한 아실화제와의 축합에 의해 형성된 그룹인 것인, 아마이드 또는 티오아מיד;

(c) 질소-함유 분산제(dispersant); 및

(d) 인-함유 화합물을 함유하되, 단 0.1중량% 미만의 디알킬디티오인산아연(zinc dialkyldithiophosphate)을 함유하는 조성물을 변속기에 공급하는 것을 포함하는, 변속기의 윤활방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 탄소원자수가 8 내지 24개인 알킬 그룹인 것이 특징인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 X는 O이고 상기 아마이드 또는 티오아미드의 아민 모이어티(moiety) R^1R^2N -는 디-코코알킬 아민 모이어티를 포함하는 것이 특징인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 X는 O이고 상기 아마이드 또는 티오아미드의 아민 모이어티 R^1R^2N -는 (2-에틸헥실)(수소화된 탈로우(tallow)) 아민 모이어티를 포함하는 것이 특징인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 아마이드의 모이어티 $-C(X)R^3$ 은 글리콜산 모이어티(glycolic moiety)를 포함하는 것이 특징인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 (b)의 아마이드 또는 티오아미드의 양이 0.05 내지 10중량%인 것이 특징인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 분산제 (c)는 붕소-함유 석신이미드(succinimide) 분산제를 포함하는 것이 특징인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 분산제 또는 분산제들의 양이 0.1 내지 10중량%인 것이 특징인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 인-함유 화합물은 인산, 아인산, 포스폰산(phosphonic acid), 또는 인산 또는 아인산 또는 포스폰산의 에스테르; 디하이드로카빌 수소 포스파이트(dihydrocarbaryl hydrogen phosphite); 디하이드로카빌 디티오포스페이트 에스테르; 트리하이드로카빌티오포스페이트; 및 이들의 염으로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 것이 특징인 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 디부틸 수소 포스파이트 및 인산을 함유하는 복수의 인-함유 화합물이 존재하는 것이 특징인 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 조성물의 총 인 함량이 0.01 내지 0.30중량%인 것이 특징인 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 조성물이 청정제(detergent), 산화방지제, 부식방지제, 밀봉 팽윤제(seal swell agent), 마모방지제, 소포제, 점도 조정제 및 마찰조정제로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나의 첨가제를 0.2중량% 이상의 양으로 추가 함유하는 것이 특징인 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 조성물이 유기 붕산 에스테르 및 유기 붕산염으로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나의 첨가제를 추가로 함유하는 것이 특징인 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 조성물이 제1항에 기재된 성분들을 혼합하여 제조되는 것이 특징인 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 변속기가 자동변속기인 것이 특징인 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 2005년 10월 11일에 출원된 미국 가출원 제60/725,360호의 우선권을 주장한다.

[0002] 본 발명은 자동변속기유, 트랙션유(traction fluid), 무단변속기유(CVTs), 이중 클러치 자동변속기유, 농장 트랙터용 유체, 및 엔진 윤활제와 같은 유체에 대한 첨가제 분야에 관한 것이다.

배경기술

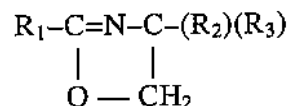
[0003] 하중을 감소시키고 변속기 능력을 증대시키려는 요구에 부응하여 급속하게 기술이 변화하는 자동변속기 시장에서는, 개선된 클러치 홀딩력(holding capacity)을 보유하기 위해 높은 정지 마찰계수를 나타내는 자동변속기유에 대한 요구가 존재한다. 동시에, μ/v (마찰계수 대 미끄럼 속도) 곡선에 있어서 포지티브 슬로프(positive slope)특성의 보유력을 개선하려는 요구가 존재한다. 이러한 특성을 정의하는데 이용되는 신규의 테스트가 시장에는 존재한다. 정지 토크(static torque)는 토요타(Toyota) SAE#2 마찰력 테스트 절차와 같은 테스트에서 측정될 수 있고 포지티브 슬로프의 보유력은 JASO LVFA(Japan Automotive Standards Organization, Low Velocity Friction Apparatus)와 같은 절차에 의해 측정될 수 있는데, 이때 μ/v 곡선의 기울기는 산화적 및 기계적 노화 동안에 주기적으로 측정된다.

[0004] 상기 성능을 달성하는데 이용되는 마찰조정제(friction modifier) 기술의 유형은, 예컨대 미국특허 US 5,750,476호에 기술되어 있다. 높은 정지 마찰계수 및 항구성의 포지티브 슬로프에 대한 통합된 요구가 종종 종래의 ATF 마찰조정제 기술에서는 양립할 수 없는데, 이는 상기 특허 문헌에 매우 잘 기술되어 있다. 보통 이용되는 마찰조정제의 대다수는 낮은 정지 마찰계수를 초래하고 충분한 사용을 위해서 포지티브 슬로프 상에 충분히 오래 지속되지 않는다. 양의 μ/v 을 보유하거나 또는 진동방지(anti-shudder) 특성을 위한 기법을 설명하는 추가적인 특허 문헌에는 US 5,858,929가 포함된다. 이들은 금속 청정제(detergent) 및 마찰조정제의 혼합물을 이용할 수도 있다.

[0005] 1985년 4월 23일자 스크리치(Schlicht) 외에게 허여된 미국 특허 제4,512,903호는 모노- 또는 폴리 하이드록시-치환 지방족 모노카르복시산 및 1차 또는 2차 아민에서 제조된, 마찰 감소제로서 유용한 아미드를 개시하고 있다.

[0006] 2004년 1월 22일자, 아담스(Adam) 외 다수의 PCT 공보 W004/007652는 (a) 카르복실산과 아미노 알콜의 반응에서 유래한 마찰조정제로서, 적어도 2개의 하이드로카빌 그룹을 함유하는 마찰조정제, 및 (b) 자동변속기 내에 양호한 마찰 특성을 제공하는 분산제의 유체 조성물을 개시하고 있다.

[0007] 미국특허 제4,886,612호는 카르복실산(이의 반응 등가물)과 아미노 알콜의 축합, 예를 들어 2몰의 이소스테아르산과 1몰의 트리스-하이드록시메틸아미노메탄(THAM)의 축합에 의해 제조되는, 하기 구조의 다양한 이미다졸 또는 옥사졸린일 수 있는 다양한 생성물의 적어도 하나를 포함하는 윤활유를 개시하는데,



[0008]

[0009] 상기 식에서 R_2 및 R_3 은 각각 CH_2OCOR_1 , CH_2OH 또는 H이다.

[0010] 본 발명은 신규하고 상대적으로 단순하며 저렴한 마찰조정제를 개발하여 자동변속기와 같은 기계 장치에 이용하기 위하여 마찰 시스템의 산화적 및 기계적 스트레스를 가하는 동안에 높은 정지 마찰계수를 수득하고, 지속적인 포지티브 슬로프를 유지하는 문제를 해결한다. 게다가, 본 발명의 배합물은 자동변속기 시험에서 양호한 산화 안정성 및 낮은 구리 부식성과 함께 양호한 진동방지 내구성 및 마찰 안정성을 나타낸다. 이는, 하기에 자세히 기술되는 바와 같이, 탄소원자수가 6개 이상인 2개의 알킬 그룹을 보유하는 2차 아민과 하이드록시산 또는

하이드록시티오산의 축합 생성물을 다른 성분과 함께 함유하는 마찰조정제를 이용함으로써 적어도 부분적으로 달성된다. 조성물은 여러 용도 중에서, 트랙션 드라이브, 무단변속기, 이중 클러치 변속기, 수동-자동 혼성변속기뿐만 아니라, 하이브리드 가솔린/전기 차량을 위한 변속기와 같은 다양한 종류의 변속기를 포함하여, 자동변속기와 같은 변속기를 윤활하는데 유용하다.

발명의 상세한 설명

[0011]

발명의 개요

[0012]

본 발명은,

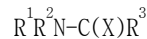
[0013]

(a) 다량의 윤활성 점도의 오일(oil of lubricating viscosity);

[0014]

(b) 하기의 구조식으로 표현되되,

[0015]



[0016]

상기 식에서 X는 O 또는 S이고, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 탄소원자수가 6개 이상인 하이드로카빌 그룹(hydrocarbonyl group)이며, R^3 은 탄소원자수가 1 내지 6개인 하이드록시알킬 그룹이거나, 또는 상기 하이드록시알킬 그룹과, 이의 하이드록실 그룹을 통한 아실화제와의 축합에 의해 형성된 그룹인 것인, 아마이드 또는 티오 아마이드;

[0017]

(c) 질소-함유 분산제(dispersant); 및

[0018]

(d) 인-함유 화합물을 함유하되, 단 0.1중량% 미만의 디알킬디티오인산아연(zinc dialkyldithiophosphate)을 함유하는, 기계 장치를 윤활하는데 적절한 조성물을 제공한다.

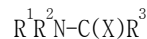
[0019]

본 발명은 추가적으로 상기 조성물을 변속기에 공급하는 것을 포함하는 변속기를 윤활하는 방법을 제공한다.

[0020]

본 발명은 추가적으로 (a) 농도-형성량의 윤활성 점도의 오일; 및 (b) 하기의 구조식으로 표현되되,

[0021]



[0022]

상기 식에서 X는 O 또는 S이고, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 탄소원자수가 6개 이상인 하이드로카빌 그룹이며, R^3 은 탄소원자수가 1 내지 6개인 하이드록시알킬 그룹이거나, 또는 상기 하이드록시알킬 그룹과, 이의 하이드록실 그룹을 통한 아실화제와의 축합에 의해 형성된 그룹인 것인, 아마이드 또는 티오 아마이드; 질소-함유 분산제; 및 인-함유 화합물을 함유하되, 단 1중량% 미만의 디알킬디티오인산아연을 함유하는, 기계 장치를 위한 윤활제를 제조하기 위하여 윤활성 점도의 오일로 희석하기에 적절한 농축물을 제공한다.

[0023]

발명의 상세한 설명

[0024]

다양한 바람직한 특징 및 구체예가 비-제한적인 예증의 방법으로 하기에 기술될 것이다.

[0025]

본 발명의 한 성분은 윤활성 점도의 오일인데, 이는 윤활제 조성물에 대하여 다량으로 또는 농축물에 대하여 농축물-형성량으로 존재할 수 있다. 적절한 오일에는 천연 및 합성 윤활유 및 이의 혼합물이 포함된다. 완전히 배합된 윤활제에 있어서, 윤활성 점도의 오일은 일반적으로 다량(즉, 50중량% 이상)으로 존재한다. 전형적으로, 윤활성 점도의 오일은 조성물의 75 내지 95중량%의 양으로, 및 종종 조성물의 80중량% 이상의 양으로 존재한다.

[0026]

본 발명의 윤활유 및 기능성유(functional fluid)를 제조하는데 유용한 천연 오일에는 동물성 오일 및 식물성 오일뿐만 아니라, 하이드로크래킹(hydrocracking) 및 하이드로피니싱(hydrofinishing) 공정에 의해 추가 정제될 수 있는 액화 석유 오일 및 파라핀계, 나프텐계 또는 혼합 파라핀/나프텐계의 용매-처리 또는 산-처리 미네랄 윤활유와 같은 미네랄 윤활유가 포함된다.

[0027]

합성 윤활유에는 폴리알파올레핀으로도 알려진 중합화된 및 교차중합화된 올레핀과 같은 탄화수소 오일 및 할로-치환 탄화수소 오일; 폴리페닐; 알킬화된 디페닐 에테르; 알킬- 또는 디알킬벤젠; 및 알킬화된 디페닐 설페이드; 및 이들의 유도체, 아날로그 및 이들의 동족체가 포함된다. 또한 알킬렌 옥사이드 중합체 및 교차중합체 및 이의 유도체가 포함되는데, 이들에 있어서 말단 하이드록실 그룹은 에스테르화 또는 에테르화에 의해 변형된 것일 수도 있다. 또한, 디카르복실산과 다양한 알콜과의 에스테르, 또는 C5 내지 C12 모노카르복실산 및 폴리에스테르 또는 폴리에스테르에서 제조된 에스테르가 포함된다. 다른 합성 오일에는 실리콘-기반 오일, 인-함유 산의 액

상 에스테르, 및 중합체성 테트라하이드로푸란이 포함된다.

[0028] 비정제, 정제 및 재정제된, 천연 또는 합성 오일이 본 발명의 윤활제에 이용될 수 있다. 비정제된 오일은 추가적인 정제 처리 없이 천연 또는 합성 공급원에서 직접 수득된 것들이다. 정제된 오일은 1 이상의 정제 단계에서 추가적으로 처리되어 1 이상의 특성을 개선시킨 오일이다. 예를 들어, 이들은 산화에 대하여 개선된 안정성을 보유하는 오일을 수득하도록 수소화될 수 있다.

[0029] 일 구체예에서, 윤활성 점도의 오일은 합성 오일을 포함한 API 그룹 II, 그룹 III, 그룹 IV, 또는 그룹 V 오일, 또는 이의 혼합물이다. 이들은 API 베이스 오일 상호교환성 가이드라인(API Base Oil Interchangeability Guideline)에 의해 확립된 분류법이다. 그룹 II 및 그룹 III 오일은 모두 < 0.03%의 황 및 > 99%의 포화결합을 함유한다. 그룹 II 오일의 점도 지수는 80 내지 120이고, 그룹 III 오일의 점도 지수는 > 120이다. 폴리알파올레핀은 그룹 IV로서 분류된다. 오일은 또한 슬랙 왁스(slack wax) 또는 피셔-트로프슈(Fischer-Tropsch) 합성 왁스와 같은 하이드로이성질체화(hydroisomerization)에서 유래한 오일일 수 있다. 그룹 V는 "다른 모든 오일들"(> 0.03% S 및/또는 < 90% 포화결합 및 점도 지수가 80 내지 120인 그룹 I은 제외하고)을 포함한다.

[0030] 윤활성 점도의 오일은 또한 상이한 유형의 오일의 혼합물을 함유할 수도 있다. 일 구체예에서, 적어도 50중량%의 윤활성 점도의 오일은 폴리알파올레핀(PAO)이다. 전형적으로, 폴리알파올레핀은 탄소원자수가 4 내지 30개 또는 4 내지 20개 또는 6 내지 16개인 단량체에서 유도된다. 유용한 PAO의 예에는 1-데센에서 유래한 것들이 포함된다. 이러한 PAO의 점도는 100℃에서 1.5 내지 150mm²/s(cSt)일 수 있다. PAO는 전형적으로 수소화된 물질이다.

[0031] 본 발명의 오일은 단일 점도 범위의 오일 또는 높은 점도 및 낮은 점도 범위의 오일의 혼합물을 포함할 수 있다. 본 발명의 오일은 또한 상이한 유형의 오일의 혼합물을 함유할 수 있다. 바람직한 구체예에서, 오일은 1 또는 2 내지 8 또는 10mm²/sec(cSt)의 100℃ 동적 점성도(kinematic viscosity)를 나타낸다. 전반적인 윤활제 조성물은 100℃에서의 점도가 1 또는 1.5 내지 10 또는 15 또는 20mm²/sec이고, -40℃에서 브룩필드 점도(ASTM-D-2983)가 20 또는 15Pa-s(20,000 cP 또는 15,000 cP) 미만, 바람직하게는 10Pa-s 미만, 심지어는 5이하가 되도록 오일 및 기타 성분을 이용하여 배합될 수 있다.

[0032] 성분 (b)는 아마이드 또는 티오아מיד(적어도 하나의 아마이드 또는 티오아מיד)인데, 이는 2차 아민과 하이드록시산 또는 하이드록시티오산의 축합 생성물로서 관찰될 수 있으며(하기에 설명함), 마찰조정제로서 작용할 수 있다. 아민은 치환성 하이드로카빌 그룹, 예컨대 알킬 그룹을 함유할 수 있다. 아민은 하기의 화학식으로 표현될 수 있는데,



[0034] 상기 식에서 R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 탄소원자수가 6개 이상인 하이드로카빌 그룹이다(예를 들어, 탄소원자수 6 내지 30개 또는 탄소원자수 8 내지 24개 또는 10 내지 20개 또는 10 내지 18개 또는 12 내지 16개). R¹ 및 R² 그룹은 직쇄 또는 분지쇄, 포화 또는 불포화, 지방족, 방향족, 또는 혼합 지방족 및 방향족일 수 있다. 특정 구체예에서, 이들은 알킬 그룹이며, 구체적으로 직쇄 알킬 그룹이다. R¹ 및 R² 그룹은 동일 또는 상이할 수 있다. 적절한 아민의 상업적인 예는 상표명 Armeen 2CTM 하에 판매되는데, 이는 2종의 C₁₂ 알킬 그룹을 보유하는 것으로 생각된다. 일 구체예에서, 아민은 디-코코알킬 아민(di-cocoalkyl amine) 또는 동족 암민을 포함한다. 디-코코알킬 아민(또는 디-코코아민)은 상기 화학식 내의 2개의 R 그룹이 우세하게는 C₁₂ 그룹(비록 C₈ 내지 C₁₈이 일반적으로 일정량 존재한다고 하더라도)인, 코코넛 오일에서 유도된 2차 아민이다. 특정 구체예에서, R¹ 및 R² 모두가 2-에틸헥실 그룹일 수 있다. 일 구체예에서, 아마이드 또는 티오아미드의 아민 모이어티 R¹R²N-는 (2-에틸헥실(수소화된 탈로우(tallow)) 아민 모이어티를 포함하는데, 상기 "수소화된 탈로우" 모이어티는 C₁₈ 그룹을 우세하게 보유하는 탈로우에서 유도된 것이다. 상업적으로 이용가능한 디알킬아민은 일정량의 모노알킬아민 및/또는 트리알킬아민을 함유할 것이고, 그러한 상업적 물질에서 형성된 생성물도 본 발명의 범주에 포함된다는 것은 이해될 것이다(임의의 트리알킬아민 성분은 아마이드를 형성하는데 반응성일 것으로 기대되지는 않는다).

[0035] 본 발명의 아마이드 또는 티오아미드는 상기 설명된 아민과 하이드록시산 또는 하이드록시티오산 또는 이의 반응

등가물과의 축합 생성물이다. X가 0인 경우에, 아미드는 화학식 R^3COOH 로 표현될 수 있는 하이드록시산의 유도체이다. 하이드록시산(또는 하이드록시티오산, 경우에 따라서)에 있어서, R^3 은 탄소원자수가 1 내지 6개인 하이드록시알킬 그룹이거나, 또는 그러한 하이드록시 알킬 그룹과, 이의 하이드록실 그룹을 통한 아실화제(황-함유 아실화제가 포함될 수 있음)와의 축합에 의하여 형성된다. 즉, R^3 상의 -OH 그룹은 그 자체가 잠재적으로 반응성이며, 추가적인 산 물질 또는 이들의 반응 등가물과 축합하여 에컨대, 에스테르를 형성할 수 있다. 따라서, 하이드록시산은 에컨대 글리콜산과 같은 1종 이상의 추가적 산 분자와 축합될 수 있다. 적절한 하이드록시산의 예는 글리콜산, 즉 하이드록시아세트산, $HO-CH_2-COOH$ 이다. 글리콜산은 실질적으로 순수한 형태 또는 70% 수용액으로서, 상업적으로 용이하게 입수가 가능하다. R^3 이 1개 이상의 탄소원자를 함유한 경우, 하이드록시산은 1번 탄소(α) 상에 또는 사슬 내에 다른 탄소(예, β 또는 ω) 상에 존재할 수 있다. 탄소 사슬 그 자체는 직쇄, 분지쇄 또는 환식일 수 있다.

[0036] 본 발명의 조성물 내에 성분 (b)의 양은, 일반적으로 자동변속기 내에 진동, 즉, 변속기유의 마찰 특성이 부적절하게 조화된 경우 변속 동안 관찰되는 성능적 결함을 감소 또는 억제하기에 적절한 양이다. 효과적인 양은 최종 유체 배합물의 0.05 내지 10.0중량%일 수 있다. 대안적인 양에는 0.07중량% 내지 5중량%, 또는 0.1중량% 내지 3중량%, 또는 0.1 내지 2중량%, 또는 0.5 내지 1.5중량% 또는 0.2 내지 5중량% 또는 0.5 내지 5중량%가 포함된다. 농축물에서, 상기 양은 비례적으로 높을 것이다.

[0037] 성분 (c)는 질소-함유 분산제(적어도 하나의 질소-함유 분산제)이다. 이는 성분 (b)의 마찰조정제의 일부가 다소의 분산 특성을 나타낼 경우에는 "성분 (b) 이외의 중"으로서 설명될 수 있다. 질소-함유 분산제의 예는 에컨대, 하기 다수의 미국특허에 기술되어 있다: 3,219,666, 3,316,177, 3,340,281, 3,351,552, 3,381,022, 3,433,744, 3,444,170, 3,467,668, 3,501,405, 3,542,680, 3,576,743, 3,632,511, 4,234,435, Re 26,433, 및 6,615,235.

[0038] 질소-함유 분산제의 일종인 석신이미드 분산제는, 상기 설명한 바와 같이 하이드로카빌-치환 석신산 무수물(또는 이의 반응 등가물, 에컨대 산, 산 할라이드, 또는 에스테르)과 아민의 반응에 의해 제조된다. 하이드로카빌 치환체 그룹의 탄소원자수는 일반적으로 평균 8이상, 또는 20이상, 또는 30이상, 또는 35이상 내지 350이하, 또는 200이하, 또는 100이하이다. 일 구체예에서, 하이드로카빌 그룹은 폴리알켄에서 유도된다. 그러한 폴리알켄은 500 이상의 \overline{M}_n (수평균분자량)을 특징으로 할 수 있다. 일반적으로, 폴리알켄은 500, 또는 700, 또는 800, 또는 900 내지 5000이하, 또는 2500 이하, 또는 2000 이하, 또는 1500 이하의 \overline{M}_n 을 특징으로 한다. 또 다른 구체예에서, \overline{M}_n 은 500, 또는 700, 또는 800, 내지 1200 또는 1300으로 다양하다. 일 구체예에서, 다분산지수 ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)는 적어도 1.5이다.

[0039] 폴리알켄에는 탄소원자수가 2 내지 16개 또는 2 내지 6개, 또는 2 내지 4개인 중합성 올레핀 단량체의 호모중합체 및 교차-중합체가 포함된다. 올레핀은 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 이소부텐, 및 1-옥텐과 같은 모노올레핀일 수 있거나; 또는 디올레핀계 단량체, 에컨대 1,3-부타디엔 및 이소프렌과 같은 폴리올레핀계 단량체일 수 있다. 일 구체예에서, 교차-중합체는 호모중합체이다. 중합체의 예는 폴리부텐이다. 어떤 경우에는, 약 50%의 폴리부텐이 이소부틸렌에서 유도된다. 폴리알켄은 종래의 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0040] 일 구체예에서, 석신산 아실화제(succinic acylating agent)는 폴리알켄을 과량의 말레산 무수물과 반응시켜 치환된 석신산 아실화제를 제공함으로써 제조되는데, 이때 치환체 그룹의 각 당량 중량에 대한 석신산 그룹의 수는 적어도 1.3, 에컨대 1.5 또는 1.7, 또는 1.8이다. 치환체 그룹 당 석신산 그룹의 최대수는 4.5, 또는 2.5, 또는 2.1, 또는 2.0을 초과하지 않을 것이다. 치환체가 상기 폴리올레핀에서 유도된 치환된 석신산 아실화제의 제조 및 용도는 미국특허 제4,234,435호에 설명되어 있다.

[0041] 치환된 석신산 아실화제는 소위 "클로린(chlorine)" 경로 또는 소위 "열적" 또는 "직접 알킬화(direct alkylation)" 경로에 의해 제조될 수 있다. 이러한 경로는 공개된 출원 US 2005-0202981, 문단 0014에서 0017에 자세하게 설명되어 있다. 직접 알킬화 또는 저-클로린 경로도 또한 미국특허 제6,077,909호에 설명되어 있으며, 6월 13행에서 7월 62행 및 9월 10행에서 10월 11행까지를 참고할 수 있다. 예증적인 열적 알킬화 또는 직접 알킬화 방법은 비활성 대기 하에서 말레산 무수물과 함께 폴리올레핀을 180 내지 250°C로 가열하는 것을 포함한

다. 말레산이 과량으로 존재하면, 초과분은 반응 후에 증류에 의해서 제거될 수 있다. 이러한 반응은 폴리올레핀으로서 고급 비닐리텐 폴리이소부틸렌, 즉, > 75% 터미널 비닐리텐 그룹(α 및 β 이성질체)을 보유하는 것을 이용할 수 있다.

[0042] 치환된 석신산 아실화제는 전형적으로, 상기 설명된 아민들을 포함한 아민과 반응하여 석신이미드 분산제를 형성한다. 보다 일반적으로, 아민은 모노- 또는 폴리아민일 수 있다. 모노-아민은 일반적으로 탄소원자수가 1 내지 24개, 또는 탄소원자수가 1 내지 12개인 적어도 하나의 하이드로카빌 그룹을 보유한다. 모노아민의 예에는 지방(C_{8-30}) 아민, 1차 에테르 아민, 3차-지방족 1차 아민, 하이드록시아민(1차, 2차 또는 3차 알칸올 아민), 에테르 아민, N-(하이드록시하이드로카빌) 아민, 및 하이드록시하이드로카빌이 포함된다. 폴리아민에는 알콕시화된 디아민, 지방 디아민, 알킬렌폴리아민(디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민, 테트라에틸렌펜타아민과 같은 에틸렌폴리아민), 하이드록시-함유 폴리아민, 폴리옥시알킬렌 폴리아민, 축합 폴리아민(적어도 하나의 하이드록시 화합물과 적어도 하나의 1차 또는 2차 아미노 그룹을 함유한 적어도 하나의 폴리아민 반응물 사이의 축합 반응), 및 헤테로환식 폴리아민이 포함된다. 또한, 아민 스틸 보텀즈(amine still bottoms)라고도 알려진 중질 아민 생성물도 포함된다. 유용한 아민에는 미국특허 제4,234,435호(마인하트(Meinhart)) 및 미국특허 제5,230,714호(스텍켈(Steckel))에 설명된 것이 포함된다.

[0043] 분산제를 형성하기 위해 아실화제와 반응하는 아민의 양은 전형적으로 1:2 내지 1:0.75의 CO:N 몰비율을 제공하는 양이다. 아민이 1차 아민이라면, 이미드로의 완전한 축합이 일어날 수 있다. 아미드산과 같은 아미드 생성물의 다양한 양이 또한 존재할 수 있다. 반응이 오히려 알콜과 이루어진다면, 수득된 분산제는 에스테르 분산제가 될 것이다. 아민 및 알콜의 작용기가 모두 존재한다면, 분리된 분자 또는 동일한 분자(상기 설명된 축합 아민으로서)인지 여부에 따라, 아미드, 에스테르, 및 가능하게는 이미드 작용기의 혼합물이 존재할 수 있다. 이러한 것이 소위 에스테르-아미드 분산제이다.

[0044] "아민 분산제"는 상대적으로 고분자량의 지방족 또는 지환식 할라이드 및 아민의 반응 생성물, 예컨대 폴리알킬렌 폴리아민이다. 이들의 예는 하기의 미국특허에 설명되어 있다: 3,275,554, 3,438,757, 3,454,555, 및 3,565,804.

[0045] "마니치 분산제"는 알킬 그룹이 전형적으로 적어도 30개의 탄소원자를 함유하는 알킬 페놀과 알데하이드(특히 포름알데하이드) 및 아민(특히 폴리알킬렌 폴리아민)의 반응 생성물이다. 하기의 미국특허에 설명된 물질은 예증적인 것이다: 3,036,003, 3,236,770, 3,414,347, 3,448,047, 3,461,172, 3,539,633, 3,586,629, 3,591,598, 3,634,515, 3,725,480, 3,726,882, 및 3,980,569.

[0046] 후처리된 분산제도 또한 본 발명의 일부이다. 이들은 일반적으로 석신이미드, 아민 또는 마니치 분산제와 우레아, 티오우레아, 이황화탄소, 알데하이드, 케톤, 카르복실산(예컨대 테레프탈산) 또는 무수물(예컨대 말레산 무수물), 탄화수소-치환 석신산 무수물, 니트릴, 에폭사이드, 붕산(boric acid)과 같은 붕소 화합물(붕소-함유 분산제 또는 "붕산화된 분산제(borated dispersant)"), 인 화합물(구체적으로, 무기 아인산(phosphorous acid) 또는 이의 금속 또는 아민염, 예컨대, 인산(phosphoric acid) 또는 아인산과 같은 아인산 또는 무수물), 또는 2,5-디머캅토티아디아졸(DMTD)과 같은 시약을 반응시켜 수득된다. 이러한 종류의 예시적인 물질은 하기의 미국특허에 설명되어 있다: 3,200,107, 3,282,955, 3,367,943, 3,513,093, 3,639,242, 3,649,659, 3,442,808, 3,455,832, 3,579,450, 3,600,372, 3,702,757, 및 3,708,422.

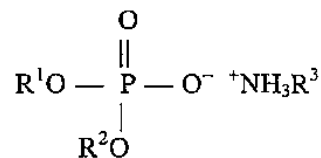
[0047] 분산제의 혼합물도 또한 이용될 수 있다. 본 발명의 조성물 내에 성분(c)의 양은 일반적으로 0.3 내지 10중량%이다. 다른 구체예에서, 성분 (c)의 양은 최종 혼합 유체 배합물의 0.5 내지 7% 또는 1 내지 5%이다. 농축물에서, 성분 (c)의 양은 비례적으로 높아질 것이다.

[0048] 본 발명의 또 다른 성분은 (적어도 하나의) 유기 또는 무기의 인-함유 화합물이다.

[0049] 이는 아인산, 아인산염, 아인산 에스테르 또는 황-함유 아날로그를 포함한 이의 유도체일 수 있다. 아인산, 염, 에스테르 또는 이의 유도체에는 인산, 아인산, 아인산 에스테르 또는 이의 염, 포스파이트(phosphite), 인-함유 아미드, 인-함유 카르복실산 또는 에스테르, 인-함유 에테르, 및 이들의 혼합물이 포함된다.

[0050] 일 구체예에서, 인 화합물은 무기 또는 무기 아인산, 아인산 에스테르, 아인산염, 또는 이의 유도체일 수 있다. 아인산에는 인산, 포스폰산(phosphonic acid), 포스핀산(phosphinic acid), 및 디티오인산뿐만 아니라 모노티오인산, 티오포스핀산 및 티오포스폰산을 포함하는 티오인산이 포함된다. 이들 인-함유 화합물 중 임의의 화합물이 또한 금속염 또는 아민염의 형태로 존재할 수 있다. 인 화합물의 한 그룹은 하기의 화학식으로 표현되는 알

킬인산 모노 알킬 1차 아민염인데,



[0051]

[0052] 상기 식에서, R^1 , R^2 , R^3 은 알킬 또는 하이드로카빌 그룹이거나, 또는 R^1 및 R^2 중 하나는 H일 수 있다. 상기 물질은 디알킬 및 모노알킬 인산 에스테르 또는 이의 염의 1:1 혼합물일 수 있다. 이러한 유형의 화합물은 미국특허 제5,354,484호에 기술되어 있다.

[0053] 유기 인산에는 또한 포스폰산 및 포스핀산이 포함된다.

[0054] 일 구체예에서, 인 물질은 알킬(또는 때때로 지방 알킬) 포스페이트 또는 포스파이트 중 하나일 수 있는데, 이들의 화학식은 일반적으로 $(\text{RO})_2\text{PHO}$ 이다. 상기 화학식 내에 나타낸 바와 같이, 디알킬 포스파이트는 종종 소량의 화학식 $(\text{RO})(\text{HO})\text{PHO}$ 의 모노알킬 포스파이트와 함께 존재하는데, 상기 식에서 R은 전형적으로 알킬 그룹이다. 특정 구체예에서, 포스파이트는 포스파이트가 실질적으로 친유성이 되도록 충분히 긴 하이드로카빌 그룹을 보유할 것이다. 어떤 구체예에서, 하이드로카빌 그룹은 실질적으로 분지되어있지 않다. 다수의 적절한 포스파이트는 상업적으로 입수가능하며, 미국특허 제4,752,416호에 설명된 바와 같이 합성될 수 있다. 특정 포스파이트의 각 R 그룹 내의 탄소원자수는 8 내지 24개인데, 즉, 각각의 지방 라디칼 내에 탄소원자수는 12 내지 22개 또는 16 내지 20개이다. 일 구체예에서, 지방 포스파이트는 올레일 그룹(oleyl group)에서 형성될 수 있으며, 따라서 각 지방 라디칼 내 탄소원자수는 18개이다.

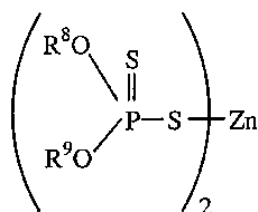
[0055] 다른 적절한 인 물질에는 본 명세서의 다른 부분에서 설명한 아민을 보유한 알킬인산의 아민염인데, 이에 는 인산의 올레일 및 기타 장쇄 에스테르의 염이 포함된다. 이러한 점에서 유용한 아민은, 상표명 PrimeneTM으로 판매되는 3차-지방족 1차 아민이다. 다른 것에는 디하이드로카빌 디티오포스페이트 에스테르, 트리하이드로카빌티오포스페이트, 또는 임의의 상기 산성 인 물질의 염이 포함된다.

[0056] 일 구체예에서는, 85%의 인산이 이용된다. 특정 구체예에서는 복합 인 화합물이 존재한다. 그러한 예에는 디부틸 수소 포스파이트 및 인산의 혼합물이 포함된다.

[0057] 특정 구체예에서, 인-함유 화합물은 성분 (c)와는 별도의 구분되는 질소-함유 분산제를 함유할 것이다. 그러나, 질소-함유 분산제가 무기 인 화합물과 반응하는 경우에는, 인-함유 분산제는 인-함유 화합물 (d)로서 간주될 수도 있다. 다른 구체예에서는, 성분 (c)의 임의의 인-함유 분산제 이외에 이와 구별되는 추가적인 별도의 인-함유 화합물 (d)가 존재할 것이다.

[0058] 본 발명의 조성물 내에 인-함유 화합물 또는 화합물들의 양은, 특정 구체예에서는 0.01 내지 2중량%, 대안적으로는 0.02 내지 1 또는 0.05 내지 0.5중량%가 될 수 있다. 유사하게도, 조성물의 총 인 함량은 물론 선택된 특정 조성물의 인 함량에 따라, 예컨대, 0.01 내지 0.3중량% 또는 0.003 또는 0.03 내지 0.20 중량% 또는 0.05 내지 0.15중량%일 수 있다.

[0059] 그러나, 본 발명의 조성물은 디알킬디티오인산아연, 또는 어떤 구체예에서는 보다 일반적으로 디하이드로카빌디티오인산아연(때때로 ZDP라 불림), 즉 디알킬디티오인산의 아연염을 0.1중량%보다 많이 함유하지는 않는다. 그러한 물질은 하기의 화학식으로 표현될 수 있는데,



[0060]

[0061] 상기 식에서, R^8 및 R^9 는 독립적으로 탄소원자수가 3 내지 20개, 또는 3 내지 16개 또는 3 내지 12개인 알킬, 시클로알킬, 아르알킬 또는 알카릴 그룹과 같은 하이드로카빌 그룹이다. 이들은 전형적으로 R^8OH 및 R^9OH 중 하나

또는 이들의 혼합물과 오황화인(phosphorus pentasulfide)을 반응시켜 산을 형성한 후, 이어서 산화아연으로 중화하여 제조될 수 있는데, 상기 혼합물은 2차 알콜 및 1차 알콜, 예컨대, 이소프로판올 및 4-메틸-2-프로판올의 혼합물일 수 있다. ZDP는 윤활제 공업에서 매우 잘 알려져 있으며, 윤활제에 다양한 특성, 예컨대 마모방지성(anti-wear), 마모방지성(anti-scuffing), 부식방지성 및 산화방지 특성을 제공하는데 광범위하게 이용된다. 그러나, ZDP는 바람직하지 않을 수 있는데, 왜냐하면 이들이 가수분해 또는 열에 불안정하여, 클러치 플레이트(clutch plate) 작동을 방해할 수 있는 분해 생성물의 형성 및 시간에 따른 전반적인 기능손상을 초래할 수도 있기 때문이다. 게다가, 금속함량이 감소된, 예컨대 Zn 함량이 감소된 윤활제를 제공하는 것이 환경적으로 바람직할 수 있다. 따라서, 본 발명은 ZDP 없이도 또는 ZDP를 실질적으로 함유하지 않고도 양호한 성능을 나타내는 윤활 조성물을 제공한다. "ZDP를 실질적으로 함유하지 않는다"는 것은 배합물이, 임의의 ZDP를 내부적으로 추가하지 않거나, 선택적으로 단지 매우 소량의 ZDP를 첨가하여 제조된다는 것을 의미한다. 예를 들어, 배합물은 ZDP를 0.1중량% 이하, 예컨대 0.001 내지 0.1중량% 또는 0.005 내지 0.05중량%를 함유할 수 있다. 특정 구체예에서, 배합물은 어떠한 유형의 아연 화합물도 실질적으로 함유하지 않는데, 따라서, 예컨대 0.05중량% 미만의 Zn 또는 0.0005 내지 0.03중량% 또는 0.001 내지 0.01 또는 0.0001 내지 0.005중량% 또는 그 미만의 Zn을 함유한다.

- [0062] 조성물이 농축물의 형태로 존재할 경우에, 다양한 성분의 상대량은, 예컨대 10과 같은 인자에 의해 비례적으로 증가될 것이다(윤활성 점도의 오일 제외, 윤활성 점도의 오일은 상응하여 감소할 것이다). 이러한 경우에, 1%까지 또는 0.5% 또는 0.3% 또는 0.1%까지 증가된 양의 ZDP가 농축물에 허용될 수 있다.
- [0063] 변속기유, 특히 자동변속기유(ATF)에 전통적으로 이용된 다른 성분은 전형적으로 본 배합물에도 존재할 수 있다.
- [0064] 빈번하게 사용되는 한 성분은 점도조정제이다. 점도조정제(VM) 및 분산 점도조정제(DVM)가 잘 알려져 있다. VM 및 DVM의 예는 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리올레핀, 스티렌-말레산 에스테르 공중합체, 및 호모 중합체, 공중합체 및 그래프트 공중합체를 포함한 유사 중합체성 물질이다.
- [0065] 상업적으로 입수가능한 VM, DVM 및 이들의 화학적 유형의 예에는 하기의 것들이 포함된다: 폴리이소부틸렌(예컨대, BP 아모코(Amoco)의 IndopolTM 또는 엑손모빌(ExxonMobil)의 ParapolTM); 올레핀 공중합체(예컨대 루브리졸의 LubrizolTM 7060, 7065, 및 7067 및 유니로열(Uniroyal)의 TrileneTM CP-40 및 CP-60); 수소화된 스티렌-디엔 공중합체(예컨대, 쉘의 ShellvisTM 40 및 50, 및 루브리졸의 LZ[®] 7341, 7351, 및 7441); 분산제 공중합체인 스티렌/말레이트 공중합체(예컨대, 루브리졸의 LZ[®] 3702, 3715, 및 3703); 다소 분산제 특성을 보유한 폴리메타크릴레이트(polymethacrylates)(로맥스(RohMax)의 AcryloidTM 및 ViscoplexTM 시리즈, 텍사코(Texaco)의 TLATM, 및 루브리졸의 LZ[®] 7702 및 LZ[®] 7720); 올레핀-그래프트-폴리메타크릴레이트 중합체(롬 게엠베하(Rohm GmbH)의 ViscoplexTM 2-500 및 2-600); 및 수소화된 폴리이소프렌 스타 중합체(예컨대, 쉘의 ShellvisTM 200 및 260). 점도조정제에 대한 최근의 개요는 미국특허 제5,157,088호, 제5,256,752호 및 제5,395,539호에서 찾을 수 있다. VM 및/또는 DVM은 15중량%까지의 수준으로 완전히 배합된 조성물에 혼입될 수 있다. 적절한 양에는 1 내지 12% 또는 3 내지 10%가 포함된다.
- [0066] 본 발명에 이용되는 조성물에 이용될 수 있는 또 다른 성분은 보조적인 마찰조정제이다. 마찰조정제는 당해 기술분야에서 숙련된 자(이하, '당업자'라 한다)에게 잘 알려져 있다. 마찰조정제의 유용한 리스트는 미국특허 제 4,792,410호에 포함되어 있다. 미국 특허 제5,110,488호는 마찰조정제로서 유용한 지방산의 금속염 및 특히 아연염을 개시하고 있다. 마찰조정제의 리스트에는 하기의 물질이 포함된다:
- [0067] (a) 불산화 지방 에폭사이드
- [0068] (b) 지방 에폭사이드
- [0069] (c) 불산화 알킬화 지방 아민
- [0070] (d) 알콕시화 지방 아민
- [0071] (e) 지방 아민
- [0072] (f) 불산화 글리세롤 에스테르

[0073] (g) 글리세롤 에스테르

[0074] (h) 지방산의 금속염

[0075] (i) 지방산 아마이드

[0076] (j) 지방산 이미다졸린

[0077] (k) 카르복실산 및 폴리알킬렌-폴리아민의 축합 생성물

[0078] (l) 황화 올레핀

[0079] (m) 알킬 살리실레이트의 금속염

[0080] 및 이의 혼합물.

[0081] 이러한 유형의 대표적인 마찰조정제는 각각 상업적으로 입수가능하다. 예를 들어, (a) 붕산화 지방 에폭사이드는 캐나다 특허 제1,188,704호에 공지되어 있다. 이러한 오일-용해성 붕소-함유 조성물은 80℃ 내지 250℃의 온도에서 붕산 또는 삼산화붕소와 하기의 화학식을 보유하는 적어도 하나의 지방 에폭사이드를 반응시켜 제조되는데,



[0083] 상기 식에서, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 수소 또는 지방족 라디칼이거나, 또는 이들 중 임의의 2종이 이들과 결합된 에폭시 탄소원자 또는 탄소원자들과 함께 환식 라디칼을 형성한다. 지방 에폭사이드는 바람직하게는 적어도 8개의 탄소원자를 포함한다.

[0084] 붕산화 지방 에폭사이드는 2가지 물질의 반응을 수반하는 이들의 제조방법을 특징으로 할 수 있다. 이들 중 첫 번째에서, 시약 A는 삼산화붕소일 수 있거나 메타붕산(HBO_2), 오르쏘붕산(H_3BO_3) 및 테트라붕산($\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$)을 포함하여 임의의 다양한 형태의 붕산일 수 있다. 붕산, 및 특히 오르쏘붕산이 바람직하다. 시약 B는 상기 화학식을 보유하는 적어도 하나의 지방 에폭사이드일 수 있다. 상기 화학식에서, 각각의 R 그룹은 가장 빈번하게는 수소 또는 지방족 라디칼이며, 이들 중 적어도 하나는 6개 이상의 탄소원자를 포함하는 하이드로카빌 또는 지방족 라디칼이다. 시약 A 대 시약 B의 몰비율은 일반적으로 1:0.25 내지 1:4이다. 1:1 내지 1:3의 비율이 바람직하고, 약 1:2가 특히 바람직한 비율이다. 붕산화 지방 에폭사이드는 단지 상기 두 시약을 혼합하고 이들을 반응이 일어나기에 충분한 시간 동안 80℃ 내지 250℃, 바람직하게는 100℃ 내지 200℃의 온도에서 이들을 가열함으로써 제조될 수 있다. 원한다면, 반응은 실질적으로 비활성의, 정상적으로는 액체 유기 희석제의 존재 하에 시작될 수 있다. 반응 동안에, 물이 발생하고, 이는 증류에 의해 제거될 수 있다.

[0085] (b) 상기 "시약 B"와 대응하는, 비-붕산화 지방 에폭사이드가 또한 마찰조정제로서 유용하다.

[0086] 붕산화 아민은 일반적으로 미국특허 제4,622,158호에 공지되어 있다. 붕산화 아민 마찰조정제((c)의 붕산화 알킬화 지방 아민을 포함)는 상기 기술된 바와 같이 붕소 화합물과 상응하는 아민의 반응에 의해 용이하게 제조된다. 아민은 단순한 지방 아민 또는 하이드록시 함유 3차 아민일 수 있다. 붕산화 아민은 상기 설명한 바와 같이, 아민 반응물에 붕소 반응물을 첨가하고, 수득된 혼합물을 교반하면서 50℃ 내지 300℃, 바람직하게는 100℃ 내지 250℃ 또는 150℃ 내지 230℃에서 수득된 혼합물을 가열하여 제조될 수 있다. 반응은 반응의 완료를 나타내는 것인, 반응 혼합물에서 부산물로서 물이 발생할 때까지 계속된다.

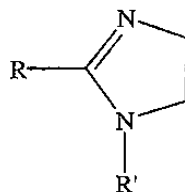
[0087] 붕산화 아민을 제조하는데 유용한 아민에는 상표명 "ETHOMEEN"으로 알려진 상업적인 알콕시화 지방 아민이 있는데, 이는 악조 노벨(Akzo Nobel)에서 입수가능하다. 이러한 ETHOMEENTM 물질의 대표적인 예는 ETHOMEENTM C/12(비스[2-하이드록시에틸]-코코아민); ETHOMEENTM C/20(폴리옥시에틸렌[10]코코아민); ETHOMEENTM S/12(비스[2-하이드록시에틸]소이아민); ETHOMEENTM T/12(비스[2-하이드록시에틸]-탈로우아민); ETHOMEENTM T/15(폴리옥시에틸렌-[5]탈로우아민); ETHOMEENTM O/12(비스[2-하이드록시에틸]올레일아민); ETHOMEENTM 18/12(비스[2-하이드록시에틸]옥타데실아민); 및 ETHOMEENTM 18/25(폴리옥시에틸렌[15]옥타데실아민)이다. 지방 아민 및 에폭시화 지방 아민은 또한 미국특허 제4,741,848호에 기술되어 있다.

[0088] (d) 알콕시화 지방 아민, 및 (e) 지방 아민 그 자체(올레일아민)이 일반적으로 본 발명에 마찰조정제로서 유용하다. 그러한 아민은 상업적으로 입수가능하다.

[0089] 봉산화된 및 봉산화 되지 않은 글리세롤의 지방산 에스테르가 마찰조정제로서 이용될 수 있다. (f) 글리세롤의 봉산화 지방산 에스테르는 반응의 물을 제거하면서 글리세롤의 지방산 에스테르를 봉산으로 봉산화함으로써 제조된다. 바람직하게는, 각각의 봉소가 반응 혼합물 내에 존재하는 1.5 내지 2.5 하이드록실 그룹과 반응할 정도로 충분한 봉소가 존재한다. 반응은 메탄올, 벤젠, 자일렌(xylene), 톨루엔 또는 오일과 같은 임의의 적절한 유기 용매의 부존재 또는 존재 하에, 60℃ 내지 135℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있다.

[0090] (g) 글리세롤의 지방산 에스테르 그 자체가 당해 기술분야에 공지된 다양한 방법으로 제조될 수 있다. 글리세롤 모노올레이트(monooleate) 및 글리세롤 탈로우에이트(tallowate)와 같은 다수의 이러한 에스테르가 상업적인 규모로 제조된다. 유용한 에스테르는 오일-용해성이고 바람직하게는 천연 산물에서 발견되고 하기에 보다 자세히 설명할 것인 C_8 내지 C_{22} 지방산 또는 이의 혼합물에서 제조된다. 모노- 및 디에스테르의 혼합물이 이용될 수 있지만, 글리세롤의 지방산 모노에스테르가 바람직하다. 예를 들어, 상업적 글리세롤 모노올레이트는 45중량% 내지 55중량%의 모노에스테르 및 55중량% 내지 45중량%의 디에스테르의 혼합물을 함유할 수 있다.

[0091] 지방산은 상기 글리세롤 에스테르를 제조하는데 이용될 수 있으며; 이들은 또한 이들의 (h) 금속염, (i) 아미드, 및 (j) 이미다졸린을 제조하는데 이용할 수 있으며, 이들 중 임의의 물질이 마찰조정제로서 이용될 수 있다. 바람직한 지방산은 탄소원자수가 6 내지 24개, 바람직하게는 8 내지 18개인 것들이다. 산은 분지쇄 또는 직쇄, 포화 또는 불포화된 것일 수 있다. 적절한 산에는 2-에틸헥사노산(2-ethylhexanoic acid), 데카노산, 올레산, 스테아르산, 이소스테아르산, 팔미트산, 미리스트산(myristic acid), 팔미트올레산, 리놀레산, 라우르산, 및 리놀렌산, 및 천연 산물 탈로우, 팜오일, 올리브오일, 탕콩오일, 옥수수오일, 및 우각오일(Neat's foot oil)이 포함된다. 특히 바람직한 산은 올레산이다. 바람직한 금속염에는 아연염 및 칼슘염이 포함된다. 이의 예에는 과염기성 칼슘염 및 일반식 Zn_4 올레이트 $_3O_1$ 으로 표현될 수 있는 염기성 올레산-아연염 착물이 있다. 바람직한 아미드는 암모니아와의 축합 또는 디에틸아민 및 디에탄올아민과 같은 1차 또는 2차 아민과의 축합에 의해 제조된 것들이다. 지방 이미다졸린은 폴리에틸렌폴리아민과 같은 디아민 또는 폴리아민과 산의 환식 축합 생성물이다. 이미다졸린은 일반적으로 하기의 구조에 의해 표현되는데,



[0092]

[0093] 상기 구조에서 R은 알킬 그룹이고 R'는 수소 또는 하이드로카빌 그룹이거나 치환된 하이드로카빌 그룹인데, 이 하이드로카빌 그룹은 이들의 일부로서 $-(CH_2CH_2NH)_n-$ 을 포함할 수 있다. 바람직한 구체예에서, 마찰조정제는 C_8 내지 C_{24} 지방산과 폴리알킬렌 폴리아민의 축합생성물이며, 구체적으로 이소스테아르산과 테트라에틸렌펜타민(tetraethylenepentamine)의 축합생성물이다. 카르복실산 및 폴리알킬렌아민(k)의 축합 생성물은 일반적으로 이미다졸린 또는 아미드일 수 있다.

[0094] 황화 올레핀(1)은 마찰조정제로 이용되는 잘 알려진 상업적 물질이다. 특히 바람직한 황화 올레핀은 미국특허 제4,957,651호 및 제4,959,168호의 상세한 교시에 따라 제조된 황화 올레핀이다. 상기 특허에 설명된 것은 (1) 적어도 하나의 다가알콜의 지방산 에스테르, (2) 적어도 하나의 지방산, (3) 적어도 하나의 올레핀, 및 (4) 적어도 하나의 1가알콜의 지방산 에스테르로 이루어진 그룹에서 선택된 2종 이상의 반응물의 공황화 혼합물(cosulfurized mixture)이다.

[0095] 반응물 (3)인 올레핀 성분은 적어도 하나의 올레핀을 함유한다. 이러한 올레핀은 바람직하게는 지방족 올레핀인데, 이는 통상 4 내지 40개의 탄소원자, 바람직하게는 8 내지 36개의 탄소원자를 함유한다. 특히 탄소원자의 수가 12 내지 20개인 터미널 올레핀, 또는 알파-올레핀이 바람직하다. 이러한 올레핀의 혼합물은 상업적으로 입수 가능하며, 그러한 혼합물을 본 발명에 이용하는 것도 고려된다.

[0096] 2종 이상의 반응물의 공황화 혼합물은 적절한 반응물의 혼합물과 황의 공급원을 반응시켜 제조된다. 황화될 혼합물은 10 내지 90중량부의 반응물(1), 또는 0.1 내지 15중량부의 반응물 (2); 또는 10 내지 90중량부, 종종 15

내지 60중량부, 보다 종종 25 내지 35중량부의 반응물 (3), 또는 10 내지 90중량부의 반응물 (4)을 함유할 수 있다. 본 발명에서, 상기 혼합물은 반응물 (3) 및 적어도 반응물 (1), (2), 및 (4)로서 지정한 반응물의 그룹 중 적어도 하나의 다른 구성원을 포함한다. 황화반응은 일반적으로 승온에서 교반과 함께 및 경우에 따라 비활성 대기 내에서 및 비활성 용매의 존재 하에 개시된다. 본 발명의 방법에 유용한 황화제에는 황원자(이것이 바람직하다), 황화수소, 황화수소 + 황화나트륨 황화나트륨, 및 황화수소 및 황 또는 이산화황의 혼합물이 포함된다. 전형적으로, 올레핀계 결합 1몰 당 종종 0.5 내지 3mol의 황이 이용된다.

[0097] 알킬 살리실레이트(m)의 금속염에는 장쇄(예컨대, C₁₂ 내지 C₁₆) 알킬-치환 살리실산의 칼슘염 및 기타 염이 포함된다.

[0098] 보조적 마찰조정제가 성분 (b)외에 이용될 수 있다. 보조 마찰조정제가 존재한다면, 그 양은 일반적으로 윤활 조성물의 0.1 내지 1.5중량%, 바람직하게는 0.2 내지 1.0중량% 또는 0.25 내지 0.75중량%일 수 있다. 그러나, 어떤 구체예에서는, 보조 마찰조정제의 양은 0.2중량% 미만, 또는 0.1중량% 미만, 예컨대 0.01 내지 0.1%로 존재한다.

[0099] 본 발명이 조성물은 또한 청정제를 함유할 수 있다. 본 발명에 이용되는 청정제는 유기산의 금속염이다. 청정제의 유기산 부분은 설포네이트, 카르복실레이트, 페네이트(phenate), 살리실레이트이다. 청정제의 금속 부분은 알칼리 또는 알칼리 토금속이다. 적절한 금속에는 나트륨, 칼슘, 칼륨 및 마그네슘이 포함된다. 전형적으로, 청정제는 과염기성화되는데, 즉 중성 금속염을 형성하는데 필요한 것보다 화학양론적 과량의 금속 염기가 존재한다는 의미이다.

[0100] 적절한 과염기성 유기염에는 실질적으로 올레핀계 특성을 보유하는 설포네이트 염이 포함되며, 이는 유기 물질에서 형성된다. 유기 설포네이트는 윤활제 및 청정제 분야에서 잘 알려진 물질이다. 설포네이트 화합물은 평균 10 내지 40개의 탄소원자, 예컨대 평균 12 내지 36개의 탄소원자 또는 14 내지 32개의 탄소원자를 포함할 수 있다. 유사하게도, 페네이트, 살리실레이트, 및 카르복실레이트는 실질적으로 올레핀계 특성을 보유한다.

[0101] 본 발명에서는 탄소원자가 방향족 또는 파라핀계 형태일 수 있으나, 전형적으로 알킬화된 방향족이 이용된다. 나프탈렌 기반 물질이 이용될 수 있지만, 전형적으로는 벤젠 모이어티가 이용된다.

[0102] 특정 구체예에서, 청정제는 과염기화된 모노설포나 알킬화 벤젠, 예컨대 모노알킬화 벤젠이다. 전형적으로 알킬 벤젠 분획은 스틸 보텀(still bottom) 공급원에서 취득되며, 모노- 또는 디-알킬화된다. 본 발명에서는, 모노-알킬화 방향족이 특히 적절하다고 여겨진다.

[0103] 본 발명에서는, 모노-알킬화 방향족(벤젠)의 혼합물을 이용하여 모노-알킬화된 염(벤젠 설포네이트)을 취득하는 것이 바람직하다. 조성물의 실질적 부분이 알킬 그룹의 공급원으로서 프로필렌의 중합체를 함유하는 혼합물은 염의 용해성에 도움을 준다. 단작용성(예컨대, 모노-설포네이트화된) 물질의 이용하면, 윤활제 유래의 염의 침전물을 적게 하면서, 분자의 가교결합을 회피하게된다.

[0104] 특정 구체예에서, 염은 "과염기성"이다. 과염기성이란, 염의 음이온을 중화하는데 필요한 것보다 화학양론적 과량의 금속염기가 존재한다는 것을 의미한다. 과염기성화에 기인한 과량의 금속은 윤활제에 축적될 수도 있는 산을 중화하는 효과를 갖는다. 두번째 이점은 과염기성 염이 동적 마찰계수를 증가시킨다는 것이다. 전형적으로, 당량 기준으로 30:1까지의 비율, 예컨대 5:1 내지 18:1의 비율로 음이온을 중화하는데 요구되는 양에 비하여 과량의 금속염기가 존재할 것이다.

[0105] 조성물에 이용되는 과염기성 염의 양은 전형적으로 오일을 제외한 기준으로 0.025 내지 3중량%, 예컨대 0.1 내지 1.0중량%이다. 그러나, 회분(ash)이 적은(금속함량이 낮은) 조성물이 요구될 경우에, 과염기성 염은 적은 양, 예컨대 0.01 내지 0.1% 이하로 존재할 수도 있거나, 또는 생략(실질적으로 부존재)될 수도 있다. 과염기성 염은 통상 약 50% 오일 내에 첨가되며, TBN 범위는 오일을 제외한 기준으로 10-600이다. 미국특허 제5,403,501호 및 제4,792,410호에 기술된 바와 같이, 붕산화 및 비-붕산화된 과염기성 청정제가 적절하다.

[0106] 다른 물질도 경우에 따라 본 발명의 조성물에 함유될 수 있으나, 단 이들은 상기 언급된 요구 성분 또는 특성과 양립할 수 있어야 한다. 그러한 물질에는, 부자유 페놀계 산화 방지제(hindered phenolic antioxidant), 부자유 페놀계 에스테르 산화방지제, 2차 방향족 아민 산화방지제, 황화된 페놀계 산화방지제, 오일-용해성 구리 화합물, 인-함유 산화방지제, 유기 설파이드, 디설파이드, 및 폴리설파이드를 포함한 산화방지제(즉, 산화 억제제)가 포함된다. 다른 선택적 성분에는 밀봉을 용통성있게 유지하도록 고안된 이소데실 설포란 또는 프탈레이트 에스테르와 같은 밀봉 팽창 조성물(seal swell composition)이 포함된다. 또한, 알킬나프탈렌, 폴리메타크릴레이

트, 비닐 아세테이트/푸마레이트 또는 /말레이트 공중합체, 및 스티렌/말레이트 공중합체와 같은 유동점 강하제(pour point depressant)도 허용될 수 있다. 또한 소포제(anti-foam agent)도 알려져 있다. 이러한 선택적 물질은 당업자에게 공지되어 있으며, 일반적으로 상업적으로 입수가능하고, 보다 자세하게는 공개된 유럽 특허 출원 제761,805호에 기술되어 있다. 또한 부식방지제, 염료, 유동화제, 악취 은폐제(odor masking agent), 및 소포제와 같은 공지된 물질이 포함될 수 있다. 유기 붕산 에스테르 및 유기 붕산염이 또한 포함될 수 있다.

[0107] 상기 성분은 완전히-배합된 윤활제의 형태로 또는 소량의 윤활유 내에 농축물의 형태로 존재할 수 있다. 이들이 농축물의 형태로 존재한다면, 이들의 농도는 일반적으로 최종 혼합물에서는 보다 희석된 형태로서 이들의 농도에 직접적으로 비례하여 존재할 것이다.

실시예

[0108] 실시예 1 및 2. 아민과 글리콜산의 축합물의 합성

[0109] 실시예 1. 악조(Akzo)에서 입수한 디코코아민 Armeen™ 2C, 468.2g(1.2 당량)을 기계적 교반기, 질소 유입구, 열전쌍(thermocouple), 및 콘텐츠를 보유한 딥-스타크 트랩(Dean-Stark trap)이 장착된 1L 용량의 4-목(4-neck) 플라스크에 첨가했다. 플라스크 및 이의 내용물을 교반하면서 80℃까지 가열했다. TCI에서 입수한 글리콜산 70% 수용액 130.4g(1.2 당량)을 20분에 걸쳐 첨가용 깔대기를 통하여 상기 플라스크에 첨가했다. 반응 혼합물을 2시간 동안 180℃까지 가열하면서, 증류물을 수집했다. 혼합물을 추가 5시간 30분 동안 180℃에서 유지하고, 이후 밤새 냉각했다. 이후에, 혼합물을 70℃까지 가열하고 여과 보조제(filter aid) 20g을 첨가했다. 혼합물을 15분간 교반하고 헝겊 패드(cloth pad)를 통하여 여과했다. 반응 생성물은 투명한 연호박색(light-amber)의 액체 여과물 503.6g이었으며, 분석결과 3.15% N, TBN 9.57, TAN 1.75였다.

[0110] 실시예 2. 이용된 아민이 동일한 양의 Armeen™ HTL8((2-에틸헥실)(수소화된 탈로우) 아민)이라는 것을 제외하고는 실시예 1의 절차를 실질적으로 반복했다.

[0111] 실시예 3 및 4 및 대조 실시예 1. 윤활제 배합물.

[0112] 전형적인 자동변속기유 성분을 함유하는 3가지 배합물을 제조했다. 각 배합물을 고 점도 지수의 합성 베이스 오일(100℃ 오일에서 $4\text{mm}^2\text{s}^{-1}$ (cSt) 60.2% 및 $2\text{mm}^2\text{s}^{-1}$ 25.8%, 총 베이스 오일 86%)의 혼합물로 각 배합물을 제조했다. 하기의 표에 나타난 마찰조정제 이외에도, 각 배합물은 석신이미드-함유 분산제(약 42% 오일 포함) 5.0%, 기능성화된 폴리메타크릴레이트 분산-점도조정제(26% 오일 포함), 티아디아졸 억제제 0.04%, 방향족 아민 및 치환된 하이드로카빌 설파이드 산화방지제 1.1%, 헤테로환식 황-함유 밀봉 팽윤제(seal swell agent) 0.4%, 붕산 에스테르 마찰조정제 0.2%, 과염기성 술폰산칼슘 청정제(50% 오일 포함), 메타크릴레이트 공중합체 점도조정제 0.2%,(40% 오일 포함), 디부틸 수소 포스파이트 0.11%, 추가 희석 오일 0.18%, 85% 인산 0.1%, 적색 염료 0.02%, 및 상업용 소포제 0.03%를 함유한다.

[0113]

	실시예 3	실시예 4	대조 실시예 1
	실시예 1의 농축물: 2.5%	실시예 2의 농축물: 2.5%	이소스테아르산 + 트리(하이드록시메틸)아미노메 탄의 농축물: 2.5%
시험 결과:			
40℃에서 점도 변화 %	4.54%	4.27%	719%
100℃에서 점도 변화 %	2.46%	40.0%	422%
델타 TAN, ASTM D 664(mg KOH)	1.09	0.67	9.2
Cu 부식 시험			
중량 변화, mg	-27.1	-10.1	-109.1
등급 ASTM D130	3A	3B	4B
ppm Cu	214	33	1117

[0114] 점도 변화 시험은 오일이 열적으로 산화되고 철 및 구리 쿠폰(cuppon)의 존재 하에 하중을 받는 ISOT(인디애나 교반기 산화 테스트(Indiana stirrer oxidation test))이다. 이러한 시험의 조건은 168시간 동안 170℃로 가열하는 것이다. 샘플에 대하여 전염기가(Total Base Number), 전산가(Total Acid Number), 및 점도를 시험 전후에 측정했다. 결과는 본 발명의 조성물이 매우 양호한 점도 안정성을 보인다는 것을 나타냈는데, 점도 증가는

40% 이하, 및 전형적으로 5% 미만이었다. (나프텐산염(naphthenate)로서 Cu 200ppm 및 Fe 250ppm이 첨가되어 산화를 촉진하고, 157℃에서 샘플에 240시간 동안 공기를 불어지는 별도의 "ATF 스폿 스크린 시험(ATF spot screen test)의 경우에는, 대조 실시예 1의 물질은 2.9%의 100℃ 점도 증가를 나타낸 반면에 실시예 3의 물질은 20.8%의 100℃ 점도 증가를 나타냈으며 실시예 4의 물질은 40.1%를 나타냈다는 것을 알려주는 바이다. ISOT 시험은 일반적으로 스폿 스크린 시험보다 산화 안정성에 보다 신뢰할 만한 척도인 것으로 여겨진다.)

[0115] 본 발명의 배합물은 또한 매우 양호한(매우 적은) 전산가(TAN) 변화를 나타냈으며, 전산가는 ASTM D 664에 의해 측정했다.

[0116] 구리 부식 시험을 "ZF 구리 부식 시험"의 절차에 따라 수행했는데, 계량한 구리 쿠폰을 시험 오일에 위치시키고, 83mL/min의 에어퍼지(air purge)로 168시간 동안 150℃로 가열했다. 시험의 종료 시점에, 쿠폰으로부터 구리의 중량손실, 즉 시험 유출물 내 구리 함량의 %, 및 시각적 등급(visual rating)(ASTM D-130)을 보고했다. 시험 종료시에 샘플은 중량 손실을 거의 나타내지 않았으며, 양호한 시각적 등급을 받았고, 시험 종료시에 유체는 상대적으로 낮은 농도의 구리를 함유했다.

[0117] 실시예 3 및 4 및 대조 실시예 1에 따라 제조된 유체 배합물을 SAE#2 시험 절차 및 일본 자동차 표준, JASO M-348-95의 "자동 변속기유의 마찰 특성 시험방법"으로 시험하여, μT 의 단위의 정지 마찰력 또는 안정화된 정지 마찰 계수를 측정했다. μT 는 시험 유체로 윤활된 클러치의 홀딩력의 측정값을 나타낸다. 홀딩력은 변속기의 중량 및 가격을 최적화하기 위하여 중요한 요구사항이다. 적어도 0.12 또는 적어도 0.15의 μT 값, 예컨대 0.15 또는 심지어 0.16 또는 0.17 내지 0.19가 바람직하다. 5회 내지 5000회의 시험 횟수에 대하여 결과를 하기의 표 5에 나타냈다.

횟수/ μT	실시예 3	실시예 4	대조 실시예 1
5	0.160	0.170	0.132
10	0.171	0.168	0.136
20	0.172	0.162	0.141
50	0.175	0.172	0.149
100	0.174	0.175	0.154
200	0.176	0.175	0.155
500	0.175	0.173	0.155
1000	0.172	0.174	0.158
2000	0.171	0.175	0.159
3000	0.170	0.169	0.158
4000	0.168	0.170	0.156
5000	0.164	0.169	0.155

[0119] 본 발명의 배합물은 매우 양호한, 높은 정지 마찰력을 제공할 수 있었고, 동시에 낮은 구리 부식성 및 개선된 내산화성이라는 추가적 이점을 보유했다.

[0120] 실시예 5 내지 9. 윤활제 배합물.

[0121] 윤활제 배합물을 하기의 표에 기술한 바와 같이 제조했다. 조성물에 있어서 변화량(언급된 성분, 예컨대 오일, 분산제, 점도조정제, 부식방지제, 마모방지제, 유동점 강하제, 보조 인산, 산화방지제의 존재 또는 부존재뿐만 아니라, 이들의 양 및 화학적 성질)은 각각 본 발명의 범주에 포함되는 것으로 고려되는 변화량으로서 독립적으로 및 일반적으로 허용가능한 것으로 이해되어야 한다.

	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9
베이스 오일	고점도지수(VI)의 합성 베이스 오일 (4mm ² /s 60.2% + 2mm ² /s 25.8%, 모두 100℃에서)의 혼합물	실시예 5와 같은 고점도 지수 VI 합성 베이스 오일의 혼합물	실시예 5와 같은 고점도 VI 합성 베이스 오일의 혼합물	GTL ^a 에서 입수한 고점도 VI 합성유 (4mm ² /s 60.2% + 2mm ² /s 25.8%)의 혼합물	4mm ² /s 폴리-알파 올레핀 베이스 스톱
분산제	석신이미드 함유 분산제(약 42% 오일 포함) 5.0%	붕소 및 인 함유 석신이미드 분산제 ^b 5.0%	직접 알킬화 방법 ^c 으로 제조된 B 함유 분산제 5.0%	B 및 테레프탈산 함유 분산제 5.0%	석신이미드 분산제+1.0% DMTD ^d 처리 에스테르-아미드 분산제 4.0%

점도조정제 (VM)	기능성 폴리메타크릴레이트 분산제-VM(26% 오일 포함) 4.0%	스티렌 에스테르 중합체 VM 5.0%	실시에 5와 같은 VM 4.0%	실시에 5와 같은 VM 4.0%	실시에 5와 같은 VM 4.0%
부식방지제	티아디아졸 또는 트리아졸 0.04%	톨릴트리아졸 0.025%	디알킬-2,5-디머 캅토티아디아졸 0.5%	톨릴트리아졸 0.025%	디알킬-2,5-디머 캅토티아디아졸 0.05%
산화방지제 (AO)	방향족 아민 및 치환된 하이드로 카빌 설파이드 AO 1.1%	방향족 아민 및 부틸화된 페놀 AO 1.1%	방향족 아민 및 치환된 하이드로 카빌 설파이드 AO 1.1%	방향족 아민 및 치환된 하이드로 카빌 설파이드 AO 1.1%	혼합 방향족 아민, 하이드로카빌 설파이드, & 부틸화된 페놀 AO 1.1%
밀봉 팽윤제	헤테로환식 S-함유 밀봉 팽윤제 0.4%			헤테로환식 S-함유 밀봉 팽윤제 1.5%	
마찰조정제	붕산 에스테르 0.2%		붕산 에스테르 0.2%		
청정제	과염기성 Ca 설포네이트 청정제 (50% 오일 포함) 0.07%	실시에 5와 같은 청정제 0.07%	실시에 5와 같은 청정제 0.07%	실시에 5와 같은 청정제 1.3%	칼슘 페네이트 청정제 0.05%
유동점 강하제	메타크릴레이트 공중합체(40% 오일 포함) 0.2%	메타크릴레이트 공중합체(40% 오일 포함) 0.2%			
마모방지제	디부틸 수소 포스파이트 0.11%	디페닐 포스파이트 0.2%	디부틸 수소 포스파이트 0.2%	트리페닐 티오포스페이트 0.5%	트리페닐 포스파이트 0.25%
추가 희석제 오일	0.18%	2.0%	0.18%	2.0%	0.18%
인산	인산 0.085%	아인산 0.085%	인산 0.12%		
염료	적색 0.02%	적색 0.02%	적색 0.02%	적색 0.02%	적색 0.02%
소포제	상업용 실리콘 0.03%	상업용 실리콘 0.03%	상업용 실리콘 0.03%	상업용 실리콘 0.03%	상업용 실리콘 0.03%
마찰조정제 ^e	2.5%	2.5%	2.5%	2.5%	2.5%

[0123]

a - 기체-대-액체, 또는 피서-트로프슈 법

[0124]

b - 예컨대, 미국특허 제4,857,214호에 개시된 바와 같음

[0125]

c - 예컨대, 미국특허 제6,077,909호에 개시된 바와 같음

[0126]

d - 디머캅토티아디아졸

[0127]

e - 별도의 실시예 또는 혼합된 실시예로서, 실시예 1 또는 2 각각의 농축물

[0128]

상기 언급된 문헌은 각각 본원에 참고인용되어 있다. 실시예 내에, 또는 달리 명백하게 나타낸 곳을 제외하고는, 본 명세서에서 물질의 양, 반응 조건, 분자량, 탄소원자의 개수 등등을 특정하는 모든 수량은 "약"이라는 단어에 의해 조절될 수 있다는 것이 이해되어야 한다. 달리 언급하지 않는 한, 본 명세서에 언급된 각 화학물질 또는 조성물은 이성질체, 부산물, 유도체, 및 상업적 등급에 정상적으로 존재한다고 이해되는 기타 그러한 물질을 함유할 수 있는 상업적 등급의 물질로서 해석되어야 한다. 그러나, 각 화학적 성분의 양은 달리 언급하지 않는 한, 상업적 물질 내에 관습적으로 존재할 수 있는 임의의 용매 또는 희석 오일을 배제하고 제공되는 것이다. 본 명세서에 나타낸, 상위 및 하위 양, 범위, 및 비율의 한계는 독립적으로 연합될 수 있다는 것도 이해되어야 한다. 유사하게도, 본 발명의 각 원소에 대한 범위 및 양은 임의의 다른 원소에 대한 범위 또는 양과 함께 이용될 수 있다. 본 명세서에서 사용하는 "필수적으로 구성되는"이란 표현은 조성물의 기본적 및 신규의 특성으로서 고려되는 것에 실질적으로 영향을 주지 않는 물질의 포함을 허용하는 것이다.