



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0139504
(43) 공개일자 2014년12월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10M 169/04 (2006.01) C10M 141/08 (2006.01)
C10M 141/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7025902
(22) 출원일자(국제) 2013년03월19일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2014년09월17일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/057894
(87) 국제공개번호 WO 2013/141258
국제공개일자 2013년09월26일
(30) 우선권주장
JP-P-2012-064095 2012년03월21일 일본(JP)
(뒷면에 계속)

(71) 출원인
이데미쓰 고산 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 3초메 1반 1코
(72) 발명자
시미즈, 야스노리
일본 2990107 치바켄 이치하라시 아네사키카이간
24반치 4
이와사키, 준야
일본 2990107 치바켄 이치하라시 아네사키카이간
24반치 4
(74) 대리인
장수길, 박보현

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **내연 기관유용 윤활유 조성물**

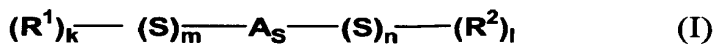
(57) 요약

본 발명에 관한 내연 기관용 윤활유 조성물은, 기유와, 하기 화학식 (I)로 표시되는 황 함유 복소환 화합물과, 분자 내에 1개 이상의 아미노기 및 1개 이상의 히드록실기를 갖는 아미노알코올 화합물을 포함하고, 조성물 전량 기준에서의 인 함유량(P 질량%) 및 황산화분(M 질량%)이 하기 A 조건 내지 C 조건 중 어느 하나를 만족시킴으로써, 고온 청정성 및 내마모성을 유지하면서, 인을 포함하는 첨가제나 금속계 청정제를 대폭으로 저감시킬 수 있다.

A 조건: P<0.03 또한 M<0.3

B 조건: P<0.03 또한 0.3≤M≤0.6

C 조건: 0.03≤P≤0.06 또한 M<0.3



(화학식 중, As는 황 함유 복소환을 나타내고, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로, 수소 원자; 아미노기; 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기 및 아릴기로부터 선택되는 탄소수 1 내지 50의 탄화수소기; 또는 이들이 탄화수소기인 경우, 상기 탄화수소기 중에 산소 원자, 질소 원자 및 황 원자로부터 선택되는 원자를 포함하여 이루어지는 탄소수 1 내지 50의 헤테로 원자 함유기를 나타내고, k, l, m 및 n은 각각 독립적으로 0 이상 5 이하의 정수임)

(30) 우선권주장

JP-P-2012-064097 2012년03월21일 일본(JP)

JP-P-2012-064098 2012년03월21일 일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

기유와,

하기 화학식 (I)로 표시되는 황 함유 복소환 화합물과,

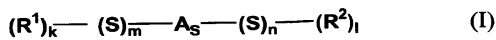
분자 내에 1개 이상의 아미노기 및 1개 이상의 히드록실기를 갖는 아미노알코올 화합물을 포함하고,

조성물 전량 기준에서의 인 함유량(P 질량%) 및 황산화분(M 질량%)이 하기 A 조건 내지 C 조건 중 어느 하나를 만족시키는 내연 기관용 윤활유 조성물.

A 조건: $P < 0.03$ 또한 $M < 0.3$

B 조건: $P < 0.03$ 또한 $0.3 \leq M \leq 0.6$

C 조건: $0.03 \leq P \leq 0.06$ 또한 $M < 0.3$



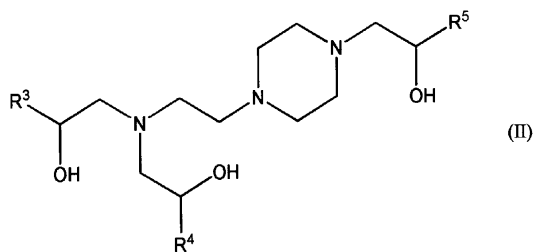
(화학식 중, A_s 는 황 함유 복소환을 나타내고, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로, 수소 원자; 아미노기; 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기 및 아릴기로부터 선택되는 탄소수 1 내지 50의 탄화수소기; 또는 이들이 탄화수소기인 경우, 상기 탄화수소기 중에 산소 원자, 질소 원자 및 황 원자로부터 선택되는 원자를 포함하여 이루어지는 탄소수 1 내지 50의 헤테로 원자 함유기를 나타내고, k , l , m 및 n 은 각각 독립적으로 0 이상 5 이하의 정수임)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 아미노알코올 화합물이, 에폭시기를 갖는 화합물과, 1급 아미노기 및 2급 아미노기 중 적어도 어느 하나를 1개 이상 갖는 화합물을 반응시켜서 얻어진 반응 생성물인 내연 기관용 윤활유 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 아미노알코올 화합물이 하기 화학식 (II)로 표시되는 화합물을 갖는 것인 내연 기관용 윤활유 조성물.



(화학식 중, R^3 , R^4 , R^5 는 각각 독립적으로, 수소 원자; 아미노기; 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기 및 아릴기로부터 선택되는 탄소수 2 내지 38의 탄화수소기를 나타냄)

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 아미노알코올 화합물이 그의 붕소 유도체를 포함하는 것인 내연 기관용 윤활유 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화학식 (I)에 있어서, m 및 n 이 모두 0이 되는 경우는 없는 것인 내연 기관용 윤활유 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화학식 (I)에 있어서, 황 함유 복소환이 티아디아졸환인 내연 기관용 윤활유 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 티아디아졸환이 1,3,4-티아디아졸환이며, 상기 1,3,4-티아디아졸환의 2, 5 위치에 황 원자가 결합되어 있는 것인 내연 기관용 윤활유 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 1,3,4-티아디아졸환의 2 위치 및 5 위치에 결합된 황 원자가 각각 1개인 내연 기관용 윤활유 조성물.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 내연 기관용 윤활유 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 근년 환경 부하 저감을 목적으로, 자동차 업계에서는 배출 가스에 대한 엄격한 규제가 잇달아 도입되고, 배출 가스의 후처리 장치의 개발이 행해지고 있다. 배출 가스에는 지구 온난화 물질인 이산화탄소(CO₂) 이외에도, 유해 물질인 입자상 물질(PM), 탄화수소(HC), 일산화탄소(CO), 질소산화물(NO_x) 등이 포함되어 있고, 그 중에서도 PM이나 NO_x의 규제값은 매우 엄격해지고 있다. 이들의 배출량 삭감책으로서, 가솔린 차량에서는 3원 촉매가 장착되고, 디젤 차량에서는 디젤 미립자 필터(DPF)가 장착되어 있다. 이에 의해, 배출 가스를 깨끗하게 하여 대기중에 방출하고 있다.

[0003] 근년, 엔진유 중의 인분이 3원 촉매의 활성점을 피독하여 촉매 기능을 저하시키는 것이 보고되고 있다. 또한, 금속 성분 유래의 회분이 DPF에 퇴적되어 수명을 줄이는 것 등이 보고되고 있다. 현재, 엔진유의 규격인 ILSAC 규격이나 JASO 규격으로 인량이나 회분의 상한값이 규정되어, 이들을 감량한 엔진유의 개발이 진행되고 있다.

[0004] 무회계의 청정 분산제로서는, 아미노알코올계의 화합물을 윤활유 첨가제로서 사용하는 것이 제안되어 있다(특허 문헌 1).

[0005] 그러나, 특허문헌 1에 기재된 아미노알코올계의 윤활유 첨가제는 고온 청정성이 충분하지 않으므로, 금속계 청정제를 첨가할 필요가 있었다. 그러나, 고온 청정성을 높이기 위하여 금속계 청정제를 첨가하면, 미립자 트랩이나, 미연소 연료나 윤활유를 산화하는 산화 촉매 등의 배기 가스 정화 장치의 필터 형상 구조가 디포짓(퇴적 금속분 등의 퇴적물)에 의해 막히기(폐색되기) 쉬워져서 내연 기관의 특성을 저하시킨다는 문제가 발생하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 (평)7-316576호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 인분을 포함하는 첨가제나 금속계 청정제를 대폭으로 저감시켜도 고온 청정성을 유지할 수 있으며, 내마모성을 손상시키지 않는 내연 기관용 윤활유 조성물을 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자는 예의 연구를 거듭한 결과, 유효유 조성물에 황 함유 복소환 화합물과 아미노알코올 화합물을 배합함으로써, 그 목적을 달성할 수 있는 것을 발견하였다. 본 발명은 이러한 지견에 기초하여 완성된 것이다.

[0009] 즉, 본 발명은 기유와, 하기 화학식 (I)로 표시되는 황 함유 복소환 화합물과, 분자 내에 1개 이상의 아미노기 및 1개 이상의 히드록실기를 갖는 아미노알코올 화합물을 포함하고, 조성물 전량 기준에서의 인 함유량(P 질량%) 및 황산화분(M 질량%)이 하기 A 조건 내지 C 조건 중 어느 하나를 만족시키는 내연 기관용 유효유 조성물을 제공하는 것이다.

[0010] A 조건: P<0.03 또한 M<0.3

[0011] B 조건: P<0.03 또한 0.3≤M≤0.6

[0012] C 조건: 0.03≤P≤0.06 또한 M<0.3



[0014] (화학식 중, As는 황 함유 복소환을 나타내고, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로, 수소 원자; 아미노기; 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기 및 아릴기로부터 선택되는 탄소수 1 내지 50의 탄화수소기; 또는 이들이 탄화수소기인 경우, 상기 탄화수소기 중에 산소 원자, 질소 원자 및 황 원자로부터 선택되는 원자를 포함하여 이루어지는 탄소수 1 내지 50의 헤테로 원자 함유기를 나타내고, k, l, m 및 n은 각각 독립적으로 0 이상 5 이하의 정수임)

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따르면, 인분을 포함하는 첨가제나 금속계 청정제를 대폭으로 저감시켜도 고온 청정성을 유지할 수 있으며, 내마모성을 손상시키지 않는 내연 기관용 유효유 조성물을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] [내연 기관용 유효유 조성물]

[0017] 본 발명의 실시 형태에 관한 내연 기관용 유효유 조성물(이하, 간단히 「유효유 조성물」이라고 칭하는 경우가 있음)은, 기유와, 하기 화학식 (I)로 표시되는 황 함유 복소환 화합물과, 분자 내에 1개 이상의 아미노기 및 1개 이상의 히드록실기를 갖는 아미노알코올 화합물을 포함하고, 조성물 전량 기준에서의 인 함유량(P 질량%) 및 황산화분(M 질량%)이 하기 A 조건 내지 C 조건 중 어느 하나를 만족시키는 내연 기관용 유효유 조성물이다.

[0018] A 조건: P<0.03 또한 M<0.3

[0019] B 조건: P<0.03 또한 0.3≤M≤0.6

[0020] C 조건: 0.03≤P≤0.06 또한 M<0.3



[0022] (화학식 중, As는 황 함유 복소환을 나타내고, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로, 수소 원자; 아미노기; 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기 및 아릴기로부터 선택되는 탄소수 1 내지 50의 탄화수소기; 또는 이들이 탄화수소기인 경우, 상기 탄화수소기 중에 산소 원자, 질소 원자 및 황 원자로부터 선택되는 원자를 포함하여 이루어지는 탄소수 1 내지 50의 헤테로 원자 함유기를 나타내고, k, l, m 및 n은 각각 독립적으로 0 이상 5 이하의 정수임)

[0023] 이하, 상기 각 요건에 대하여 설명한다.

[0024] [기유]

[0025] 본 발명에서 사용하는 기유로서는 특별히 제한은 없고, 종래 유효유의 기유로서 사용되고 있는 광유나 합성유 중에서 임의의 것을 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

[0026] 상기 광유로서는, 예를 들어 원유를 상압 증류하여 얻어지는 상압 잔유를 감압 증류하여 얻어진 유효유 유분을,

용제 탈력, 용제 추출, 수소화 분해, 용제 탈랍, 집축 탈랍, 수소화 정제 등 중 1개 이상의 처리를 행하여 정제 한 광유, 또는 왁스나, GTL 왁스를 이성화함으로써 제조되는 광유 등을 들 수 있다.

[0027] 한편, 상기 합성유로서는, 예를 들어 폴리부텐, 폴리올레핀[α -올레핀 단독 중합체나 공중합체(예를 들어, 에틸렌- α -올레핀 공중합체) 등], 각종 에스테르(예를 들어, 폴리올에스테르, 2염기산 에스테르, 인산 에스테르 등), 각종 에테르(예를 들어, 폴리페닐에테르 등), 폴리글리콜, 알킬벤젠, 알킬나프탈렌 등을 들 수 있다. 이들 합성유 중, 특히 폴리올레핀, 폴리올에스테르가 바람직하다.

[0028] 본 발명에 있어서는 기유로서, 상기 광유는 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다. 또한, 상기 합성유를 1종 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다. 나아가, 광유 1종 이상과 합성유 1종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0029] 기유의 점도에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 100°C에서의 동점도가 1.5mm²/s 이상 30mm²/s 이하의 범위인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3mm²/s 이상 30mm²/s 이하의 범위, 더욱 바람직하게는 3mm²/s 이상 15mm²/s 이하의 범위이다.

[0030] 100°C에서의 동점도가 1.5mm²/s 이상이면 증발 손실이 적고, 30mm²/s 이하이면, 점성 저항에 의한 동력 손실이 억제되어 연비 개선 효과를 얻을 수 있다.

[0031] 또한, 기유로서는, 환 분석에 의한 %C_A가 3.0 이하이고 황분의 함유량이 50질량ppm 이하인 것이 바람직하게 사용된다. 여기서, 환 분석에 의한 %C_A란, 환 분석 n-d-M법으로 산출한 방향족분의 비율(백분율)을 나타낸다. 또한, 황분은 JIS K 2541에 준거하여 측정된 값이다.

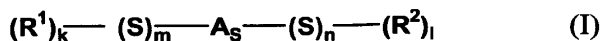
[0032] %C_A가 3.0 이하이고, 황분이 50질량ppm 이하인 기유는 양호한 산화 안정성을 갖고, 산가의 상승이나 슬러지의 생성을 억제할 수 있는 윤활유 조성물을 제공할 수 있다. 더 바람직한 %C_A는 1.0 이하, 나아가 0.5 이하이고, 보다 바람직한 황분은 30질량ppm 이하이다.

[0033] 또한, 기유의 점도 지수는 70 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 100 이상, 더욱 바람직하게는 120 이상이다. 이 점도 지수가 70 이상인 기유는 온도의 변화에 따른 점도 변화가 작다.

[0034] 또한, 이 기유의 저온 유동성의 지표인 유동점에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 통상 -10°C 이하인 것이 바람직하다.

[0035] [황 함유 복소환 화합물]

[0036] 본 발명에서 사용되는 황 함유 복소환 화합물은 하기 화학식 (I)로 표시된다.



[0037]

[0038] 상기 화학식 중, A_s는 황 함유 복소환을 나타내고, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로, 수소 원자; 아미노기; 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기 및 아릴기로부터 선택되는 탄소수 1 내지 50의 탄화수소기; 또는 이들이 탄화수소기인 경우, 상기 탄화수소기 중에 산소 원자, 질소 원자 및 황 원자로부터 선택되는 원자를 포함하여 이루어지는 탄소수 1 내지 50의 헤테로 원자 함유기를 나타낸다. k, l, m 및 n은 각각 독립적으로 0 이상 5 이하의 정수이다.

[0039] 또한, 상기 화학식 (I)에 있어서 m 및 n이 모두 0이 되지 않는 것, 즉 상기 황 함유 복소환의 적어도 편측에 1개 이상의 황 원자가 결합되어 있는 것이 내마모성 향상의 관점에서 바람직하다. 또한 이 황 원자는 황 함유 복소환의 양측에 결합되어 있는 것이 보다 바람직하다.

[0040] 상기 황 함유 복소환으로서, 예를 들어 각각 치환 또는 비치환된, 벤조티오펜환, 나프토티오펜환, 디벤조티오펜환, 티에노티오펜환, 디티에노벤젠환, 티아졸환, 티오펜환, 티아졸린환, 벤조티아졸환, 나프토티아졸환, 이소티아졸환, 벤조이소티아졸환, 나프토티이소티아졸환, 티아디아졸환, 페노티아진환, 페녹사티인환(phenoxathiin), 디티아나프탈렌환, 티안트렌환, 티옥산텐환, 비티오펜환 등을 들 수 있다.

[0041] 이들 중에서는, 티아디아졸환이 내마모성 향상의 관점에서 바람직하게 사용된다.

[0042] 티아디아졸환으로서 1,3,4-티아디아졸환이 보다 바람직하고, 본 발명에서의 황 함유 복소환 화합물로서는, 상기 1,3,4-티아디아졸환의 2, 5 위치에 황 원자가 결합되어 있는 구조를 포함하는 것이 내마모성 향상의 관점에서 보다 바람직하다.

[0043] 또한, 상기 1,3,4-티아디아졸환의 2, 5 위치에 각각 황 원자가 1개씩 결합되어 있는 구조를 포함하는 것이, 내마모성 향상의 관점에서 특히 바람직하다.

[0044] 상기 화학식 (I)에서 R¹ 및 R²로 표현되는 알킬기는 탄소수 1 내지 30의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1 내지 24의 알킬기가 보다 바람직하다. 알킬기의 구체예로서는, 예를 들어 n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 각종 헥실기, 각종 옥틸기, 각종 데실기, 각종 도데실기, 각종 테트라데실기, 각종 헥사데실기, 각종 옥타데실기 및 각종 이코실기 등을 들 수 있다. 또한, 알킬기는 방향족기로 치환되어 있어도 되고, 예를 들어 벤질기, 페넬기 등을 들 수 있다.

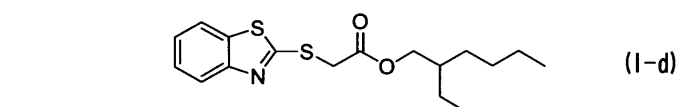
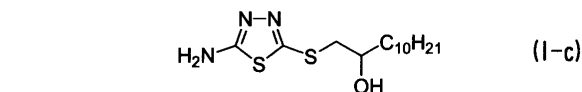
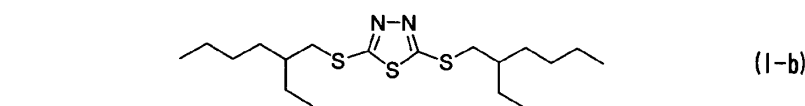
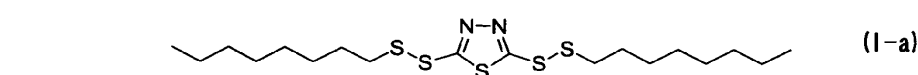
[0045] R¹ 및 R²로 표현되는 시클로알킬기는 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기가 바람직하고, 탄소수 3 내지 24의 시클로알킬기가 보다 바람직하다. 시클로알킬기의 구체예로서는, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 메틸시클로펜틸기, 디메틸시클로펜틸기, 메틸에틸시클로펜틸기, 디에틸시클로펜틸기, 메틸시클로헥실기, 디메틸시클로헥실기, 메틸에틸시클로헥실기 및 디에틸시클로헥실기 등을 들 수 있다. 또한, 시클로알킬기는 방향족기로 치환되어 있어도 되고, 예를 들어 페닐시클로펜틸기, 페닐시클로헥실기 등을 들 수 있다.

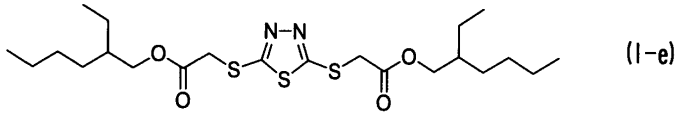
[0046] R¹ 및 R²로 표현되는 알케닐기는 탄소수 2 내지 30의 알케닐기가 바람직하고, 탄소수 2 내지 24의 알케닐기가 보다 바람직하다. 알케닐기의 구체예로서는, 예를 들어 비닐기, 알릴기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 3-부테닐기, 1-메틸비닐기, 1-메틸알릴기, 1,1-디메틸알릴기, 2-메틸알릴기, 노네닐기, 데세닐기, 옥타데세닐기 등을 들 수 있다. 또한, 알케닐기는 방향족기로 치환되어 있어도 된다.

[0047] R¹ 및 R²로 표현되는 시클로알케닐기는 탄소수 3 내지 30의 시클로알케닐기가 바람직하고, 탄소수 3 내지 24의 시클로알케닐기가 보다 바람직하다. 시클로알케닐기의 구체예로서는, 시클로부테닐기, 메틸시클로부테닐기 등을 들 수 있다. 또한, 시클로알케닐기는 방향족기로 치환되어 있어도 된다.

[0048] R¹ 및 R²로 표현되는 아릴기는 탄소수 6 내지 30의 아릴기가 바람직하고, 탄소수 6 내지 24의 아릴기가 보다 바람직하다. 아릴기의 구체예로서는, 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 나프틸기, 부틸페닐기, 옥틸페닐기, 노닐페닐기 등을 들 수 있다.

[0049] 화학식 (I)로 표시되는 황 함유 복소환 화합물로서는, 예를 들어 이하의 화학식으로 표현되는 화합물을 들 수 있다.





[0054]

[0055]

또한, 상기 이외에, 화학식 (I)로 표시되는 황 함유 복소환 화합물로서, 예를 들어 2-(2-에틸헥실티오)티아졸, 2,4-비스(2-에틸헥실티오)티아졸, 2,5-비스(t-노틸티오)-1,3,4-티아디아졸, 2,5-비스(디메틸헥실티오)-1,3,4-티아디아졸, 2,5-비스(옥타데세닐티오)-1,3,4-티아디아졸, 2,5-비스(메틸헥사데세닐티오)-1,3,4-티아디아졸, 2-옥틸티오-티아졸린, 2-(2-에틸헥실티오)벤조티아졸, 2-(2-에틸헥실티오)티오펜, 2,4-비스(2-에틸헥실티오)티오펜, 2-(2-에틸헥실티오)티아졸린, 2,5-비스(2-히드록시옥타데실티오)-1,3,4-티아디아졸, 2,5-비스(n-옥톡시카르보닐메틸티오)-1,3,4-티아디아졸, 2-머캅토-5-(2-에틸헥실티오)-1,3,4-티아디아졸, 2-머캅토-5-(t-노틸티오)-1,3,4-티아디아졸, 2-(2-에틸헥실디티오)티아졸, 2,4-비스(2-에틸헥실디티오)티아졸, 2,5-비스(t-노틸디티오)-1,3,4-티아디아졸, 2,5-비스(디메틸헥실디티오)-1,3,4-티아디아졸, 2,5-비스(옥타데세닐디티오)-1,3,4-티아디아졸, 2,5-비스(메틸헥사데세닐디티오)-1,3,4-티아디아졸, 2-옥틸디티오-티아졸린, 2-(2-에틸헥실디티오)벤조티아졸, 2-(2-에틸헥실디티오)티오펜, 2,4-비스(2-에틸헥실디티오)티오펜, 2-(2-에틸헥실디티오)티아졸린, 2,5-비스(2-히드록시옥타데실디티오)-1,3,4-티아디아졸, 2,5-비스(n-옥톡시카르보닐메틸디티오)-1,3,4-티아디아졸, 2-머캅토-5-(2-에틸헥실디티오)-1,3,4-티아디아졸, 2-머캅토-5-(t-노틸디티오)-1,3,4-티아디아졸, 2-(2-에틸헥실아미노)티아졸, 2,4-비스(2-에틸헥실아미노)티아졸, 2,5-비스(t-노틸아미노)-1,3,4-티아디아졸, 2,5-비스(디메틸헥실아미노)-1,3,4-티아디아졸, 2,5-비스(옥타데세닐아미노)-1,3,4-티아디아졸, 2,5-비스(메틸헥사데세닐아미노)-1,3,4-티아디아졸, 2-옥틸아미노-티아졸린, 2-(2-에틸헥실아미노)벤조티아졸, 2-(2-에틸헥실아미노)티오펜, 2,4-비스(2-에틸헥실아미노)티오펜, 2-(2-에틸헥실아미노)티아졸린, 2,5-비스(2-히드록시옥타데실아미노)-1,3,4-티아디아졸, 2,5-비스(n-옥톡시카르보닐메틸아미노)-1,3,4-티아디아졸, 2-아미노-5-(2-에틸헥실아미노)-1,3,4-티아디아졸, 2-아미노-5-(t-노틸아미노)-1,3,4-티아디아졸, 2-(2-에틸헥실)티아졸, 2,4-비스(2-에틸헥실)티아졸, 2,5-비스(t-노틸)-1,3,4-티아디아졸, 2,5-비스(디메틸헥실)-1,3,4-티아디아졸, 2,5-비스(옥타데세닐)-1,3,4-티아디아졸, 2,5-비스(메틸헥사데세닐)-1,3,4-티아디아졸, 2-옥틸-티아졸린, 2-(2-에틸헥실)벤조티아졸, 2-(2-에틸헥실)티오펜, 2,4-비스(2-에틸헥실)티오펜, 2-(2-에틸헥실)티아졸린, 2,5-비스(2-히드록시옥타데실)-1,3,4-티아디아졸, 2,5-비스(n-옥톡시카르보닐메틸)-1,3,4-티아디아졸, 2-(2-에틸헥실)-1,3,4-티아디아졸, 2-(t-노틸)-1,3,4-티아디아졸 등을 들 수 있다.

[0056]

본 발명의 윤활유 조성물에 있어서, 황 함유량은 조성물 전량 기준으로 0.10질량% 이상 1.00질량% 이하이다. 황 함유량이 0.10질량% 미만에서는 충분한 내마모성을 얻을 수 없고, 1.00질량%를 초과하면 부식이 발생할 우려가 있다. 황 함유량은 조성물 전량 기준으로 0.12질량% 이상 0.90질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.15질량% 이상 0.80질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0057]

본 발명의 윤활유 조성물은, 조성물 전량 기준에서의 인 함유량(P 질량%) 및 황산화분(M 질량%)이 하기 A 조건 내지 C 조건 중 어느 하나를 만족시키는 것을 필요로 한다.

[0058]

· A 조건

[0059]

본 발명에서의 A 조건은 $P < 0.03$ 또한 $M < 0.3$ 이다. 즉, 상기 조성물 중의 인 함유량이 조성물 전량 기준으로 0.03질량% 미만이고, 또한 황산화분이 조성물 전량 기준으로 0.3질량% 미만인 것을 필요로 한다.

[0060]

상기 조성물 중의 인 함유량이 0.03질량% 미만이면, 3원 촉매의 활성점의 피독 작용이 억제되어 촉매 수명을 연장시킬 수 있다. 따라서, 인의 함유량은 0.02질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.01질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0061]

한편, 황산화분량에 대해서는, 상기 조성물 중의 황산화분량이 0.3질량% 미만이면, 금속 성분 유래의 회분이 DPF에 퇴적되는 것이 억제되어 그의 수명을 연장시킬 수 있다. 따라서, 조성물 중의 황산화분량은 0.2질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.1질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.05질량% 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0062]

· B 조건

[0063]

본 발명에서의 B 조건은 $P < 0.03$ 또한 $0.3 \leq M \leq 0.6$ 이다. 즉, 조성물 전량 기준에서의 인 함유량이 0.03질량% 미만이고, 또한 황산화분량이 0.3질량% 이상 0.6질량% 이하인 것을 필요로 한다.

[0064]

상기 조성물 중의 인 함유량이 0.03질량% 미만이면, 3원 촉매의 활성점의 피독 작용이 억제되어 촉매 수명을

연장시킬 수 있다. 따라서, 인의 함유량은 0.02질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.01질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0065] 한편, 황산화분에 대해서는 조성물 전량 기준에서의 황산화분량이 0.3질량% 이상이면, 내연 기관용 윤활유로서 요구되는 청정성을 더욱 높일 수 있고, 0.6질량% 이하이면 금속 성분 유래의 회분이 DPF에 퇴적되는 것이 억제되어 그의 수명을 연장시킬 수 있다. 따라서, 조성물 중의 황산화분량은 0.3질량% 이상 0.5질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.3질량% 이상 0.4질량% 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0066] · C 조건

[0067] 본 발명에서의 C 조건은 $0.03 \leq P \leq 0.06$ 또한 $M < 0.3$ 이다. 즉, 조성물 전량 기준에서의 인 함유량이 0.03질량% 이상 0.06질량% 이하이고, 또한 황산화분량이 0.3질량% 미만인 것을 필요로 한다.

[0068] 상기 조성물 중의 인 함유량이 0.03질량% 이상이면, 내연 기관용 윤활유로서 요구되는 내마모성을 더욱 높일 수 있고, 0.06질량% 이하이면, 3원 촉매의 활성점의 피독 작용이 억제되어 촉매 수명을 연장시킬 수 있다. 따라서, 인의 함유량은 0.03질량% 이상 0.05질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.03질량% 이상 0.04질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0069] 한편, 황산화분에 대해서는 조성물 전량 기준에서의 황산화분량이 0.3질량% 미만이면, 금속 성분 유래의 회분이 DPF에 퇴적되는 것이 억제되어 그의 수명을 연장시킬 수 있다. 따라서, 조성물 중의 황산화분량은 0.2질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.1질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.05질량% 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0070] 인의 함유량은 인계 내마모제의 배합량에 따라 조정하면 된다. 대표적인 인계 내마모제로서는, 인산 에스테르계, 티오인산 에스테르계의 것을 들 수 있지만, 아인산 에스테르, 알킬히드로젠포스파이트, 인산 에스테르아민염 등이 바람직하고, 본 발명에서는 특히 디티오인산 아연(ZnDTP)이 바람직하다.

[0071] [아미노알코올 화합물]

[0072] 아미노알코올 화합물은 분자 내에 1개 이상의 아미노기 및 1개 이상의 히드록실기를 갖는다. 아미노알코올 화합물은 에폭시기를 갖는 화합물(이하, (A) 화합물이라고 기재함)과, 1급 아미노기 및 2급 아미노기 중 적어도 어느 하나를 1개 이상 갖는 화합물(이하, (B) 화합물이라고 기재함)을 반응시켜서 얻어진 것이다.

[0073] <(A) 화합물>

[0074] (A) 화합물은 탄소수가 6 이상 40 이하인 것이 바람직하다. (A) 화합물의 탄소수가 6 이상이면 윤활유 기유 등에 충분히 용해되고, 탄소수가 40 이하이면 고염기기의 화합물을 얻을 수 있다. 또한, 이 (A) 화합물의 탄화수소기의 바람직한 탄소수는 6 이상 30 이하이다.

[0075] (A) 화합물은 에폭시기와 탄화수소기가 결합되어 있는 것이 바람직하다. 탄화수소기로서는 포화일 수도 불포화일 수도 있고, 지방족일 수도 방향족일 수도 있고, 직쇄상일 수도 분지상일 수도, 그들이 환상일 수도 있고, 예를 들어 알킬기 또는 알케닐기를 들 수 있다.

[0076] 보다 구체적으로는, 탄화수소기로서 헥실기, 헥세닐기, 옥틸기, 옥테닐기, 데실기, 데세닐기, 도데실기, 도데세닐기, 테트라데실기, 테트라데세닐기, 헥사데실기, 헥사데세닐기, 옥타데실기, 옥타데세닐기, 이소스테아릴기, 테센 3량체기, 폴리부텐기 등을 들 수 있다.

[0077] 에폭시기를 갖는 (A) 화합물의 구체예로서는, 1,2-에폭시헥산, 1,2-에폭시옥탄, 1,2-에폭시데칸, 1,2-에폭시도데칸, 1,2-에폭시테트라데칸, 1,2-에폭시헥사데칸, 1,2-에폭시옥타데칸, 1,2-에폭시에이코산, 1,2-에폭시도데센, 1,2-에폭시테트라데센, 1,2-에폭시헥사데센, 1,2-에폭시옥타데센, 1,2-에폭시-2-옥틸도데칸 등을 들 수 있다.

[0078] <(B) 화합물>

[0079] (B) 화합물은 총 질소수가 1 이상 10 이하이며, 총 탄소수가 2 이상 40 이하인 것이 바람직하다. 총 질소수가 10 이하이면, 윤활유 기유 등에 충분히 용해된다. 총 탄소수가 2 이상이면, 윤활유 기유 등에 충분히 용해되고, 40 이하이면 고염기기의 화합물을 얻을 수 있다. (B) 화합물로서는, 1급 아민, 2급 아민, 폴리알킬렌폴리아민을 들 수 있다.

[0080] 1급 아민은 총 탄소수가 2 이상 40 이하인 탄화수소기를 갖고 있는 것이 바람직하고, 또한 산소 원자를 포함하

고 있을 수도 있다. 이 탄화수소기의 총 탄소수가 2 이상이면 윤활유 기유 등에 충분히 용해되고, 총 탄소수가 40 이하이면 고염기가의 화합물을 얻을 수 있다.

[0081] 이러한 탄화수소기로서는, 포화일 수도 불포화일 수도 있고, 지방족일 수도 방향족일 수도 있고, 직쇄상일 수도 분지상일 수도 있고, 그들이 환상일 수 있다. 예를 들어, 알킬기 또는 알케닐기를 들 수 있다. 보다 구체적으로 탄화수소기로서는, 에틸기, 부틸기, 부테닐기, 헥실기, 헥세닐기, 옥틸기, 옥테닐기, 데실기, 데세닐기, 도데실기, 도데세닐기, 테트라데실기, 테트라데세닐기, 헥사데실기, 헥사데세닐기, 옥타데실기, 옥타데세닐기, 이소스테아릴기, 데센 3량체기, 폴리부텐기 등을 들 수 있다.

[0082] 1급 아민의 구체예로서는, 에틸아민, 부틸아민, 헥실아민, 옥틸아민, 데실아민, 도데실아민, 테트라데실아민, 헥사데실아민, 옥타데실아민, 2-에틸헥실아민, 2-데실세트라데실아민, 올레일아민, 에탄올아민, 프로판올아민, 옥타데실옥시에틸아민, 3-(2-에틸헥실옥시)프로필아민, 12-히드록시스테아릴아민을 들 수 있다.

[0083] 2급 아민은, 그의 탄화수소기의 총 탄소수가 2 이상 40 이하인 것이 바람직하고, 또한 산소 원자를 포함하고 있을 수도 있다. 이러한 탄화수소기로서는, 포화일 수도 불포화일 수도 있고, 지방족일 수도 방향족일 수도 있고, 직쇄상일 수도 분지상일 수도 있고, 그들이 환상일 수도 있다. 이 탄화수소기의 총 탄소수가 2 이상이면 윤활유 기유 등에 충분히 용해되고, 총 탄소수가 40 이하이면 고염기가의 화합물을 얻을 수 있다.

[0084] 2급 아민의 구체예로서는, 디에틸아민, 디부틸아민, 디헥실아민, 디옥틸아민, 디데실아민, 디도데실아민, 디테트라데실아민, 디헥사데실아민, 디옥타데실아민, 디2-에틸헥실아민, 디올레일아민, 메틸스테아릴아민, 에틸스테아릴아민, 메틸올레일아민, 디에탄올아민, 디프로판올아민, 2-부틸아미노에탄올을 들 수 있다. 또한, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린과 같이 환상의 2급 아민도 들 수 있다.

[0085] 폴리알킬렌폴리아민은 총 질소수가 2 이상 10 이하이며, 1개의 알킬렌기의 탄소수가 1 이상 6 이하이다. 이 폴리알킬렌폴리아민은 또한 산소 원자를 포함하고 있을 수도 있다. 총 질소수가 10 이하이면, 윤활유 기유 등에 충분히 용해되므로 바람직하다. 알킬렌기의 탄소수가 6 이하이면 반응성이 충분하여 목적물을 얻기 쉬워져 고온 청정성이나 염기가 유지성이 향상되므로 바람직하다.

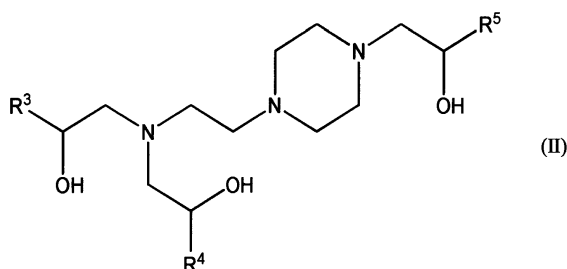
[0086] 폴리알킬렌폴리아민의 구체예로서는, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 펜타에틸렌헥사민, 디프로필렌트리아민, 디헥실트리아민, N-히드록시에틸디아미노프로판 등과 같은 폴리알킬렌폴리아민, 또는 아미노에틸피페라진, 1,4-비스아미노프로필피페라진, 1-피페라진에탄올과 같이 환상의 알킬렌아민을 갖는 폴리알킬렌폴리아민을 들 수 있다.

[0087] <(A) 화합물과 (B) 화합물의 비>

[0088] 상기 아미노알코올 화합물은, (A) 화합물의 총 몰수와 (B) 화합물의 총 몰수의 비가 0.7:1 이상 12:1 이하의 비율로 반응시켜서 얻어진 화합물인 것이 바람직하고, 1:1 이상 10:1 이하의 비율로 반응시켜서 얻어진 화합물인 것이 보다 바람직하다. (A) 화합물의 총 몰수와 (B) 화합물의 총 몰수의 비가 0.7:1 이상이면, 고온 청정성, 고온 안정성 및 미립자 분산성이 우수한 아미노알코올 화합물을 얻을 수 있다. 한편, 상기 총 몰수의 비가 12:1 이하이면, 염기가 유지성이 우수한 아미노알코올 화합물을 얻을 수 있다. (A) 화합물과 (B) 화합물의 반응은 약 50℃ 이상 250℃ 이하의 온도에서 행하는 것이 바람직하고, 약 80℃ 이상 200℃ 이하의 온도에서 행하는 것이 보다 바람직하다.

[0089] <아미노알코올 화합물의 구조>

[0090] 아미노알코올 화합물은 (A) 화합물과 (B) 화합물의 반응 생성물이며, 하기 화학식 (II)로 표시되는 구조를 갖는 것이 바람직하다.



[0091]

[0092] 화학식 중, R³, R⁴, R⁵는 각각 독립적으로, 수소 원자; 아미노기; 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기 및 아릴기로부터 선택되는 탄소수 2 내지 38의 탄화수소기를 나타낸다.

[0093] <아미노알코올 화합물의 붕소 유도체>

[0094] 또한, 아미노알코올 화합물이, 그의 붕소 유도체인 붕소화 아미노알코올 화합물을 포함하고 있을 수도 있다. 붕소화 아미노알코올 화합물은, 상기 아미노알코올 화합물에 붕소 함유 화합물을 반응시켜서 얻어진 화합물이다. 붕소 함유 화합물로서는, 산화 붕소, 할로젠화 붕소, 붕산, 붕산 무수물, 붕산 에스테르 등을 사용할 수 있다.

[0095] 붕소화 아미노알코올 화합물은 고온 안정성, 고온 청정성, 염기가 유지성이 우수하며, 미립자 분산성을 갖고, 저회분이다. 그로 인해, 상기 붕소화 아미노알코올 화합물을 함유하는 본 발명의 윤활유 조성물은 미립자 트랩이나, 미연소 연료나 윤활유를 산화하는 산화 촉매 등의 배기 가스 정화 장치에 대한 악영향을 방지할 수 있어 장래의 배출 가스 규제에도 대응 가능하다.

[0096] 붕소화 아미노알코올 화합물의 반응 온도는 약 50℃ 이상 250℃ 이하로 하는 것이 바람직하고, 약 100℃ 이상 200℃ 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 반응을 행할 때 용제, 예를 들어 탄화수소유 등의 유기 용제를 사용할 수도 있다.

[0097] 붕소화 아미노알코올 화합물은, 상기 아미노알코올 화합물의 몰수와 붕소 함유 화합물의 몰수의 비가 1:0.01 내지 1:10의 비율로 반응시켜서 얻어진 화합물인 것이 바람직하고, 1:0.05 내지 1:8의 비율로 반응시켜서 얻어진 화합물인 것이 보다 바람직하다.

[0098] 아미노알코올 화합물의 몰수 1에 대하여 붕소 화합물의 몰수가 0.01 이상이면, 고온 청정성 및 고온 안정성이 우수한 붕소화 아미노알코올 화합물을 얻을 수 있다. 한편, 아미노알코올 화합물의 몰수 1에 대하여 붕소 화합물의 몰수가 10 이하이면, 붕소화 아미노알코올 화합물의 윤활유 기유에 대한 용해성에 관한 문제는 발생하지 않는다.

[0099] 본 발명에 관한 윤활유용 첨가제는, 아미노알코올 화합물 및 붕소화 아미노알코올 화합물로부터 선택되는 적어도 하나를 함유한다. 이러한 윤활유용 첨가제는 무회계의 청정 분산제로서 적합하다.

[0100] 본 발명의 윤활유 조성물에서의 아미노알코올 화합물 및 붕소화 아미노알코올 화합물로부터 선택되는 적어도 하나, 및 윤활유용 첨가제의 배합 총량은, 윤활유 조성물 전량 기준으로 통상 0.01질량% 이상 50질량% 이하, 바람직하게는 0.1질량% 이상 30질량% 이하의 범위에서 설정된다.

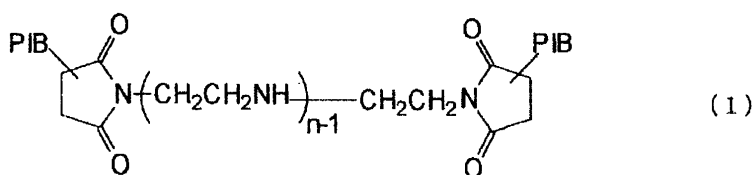
[0101] 또한, 아미노알코올 화합물 및 붕소화 아미노알코올 화합물로부터 선택되는 적어도 하나, 또는 윤활유용 첨가제는, 연료유인 탄화수소유에 첨가할 수도 있다. 그 때 바람직한 배합량은, 전량 기준으로 0.001질량% 이상 1질량% 이하의 범위이다.

[0102] [첨가제]

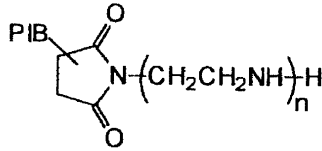
[0103] 본 발명의 윤활유 조성물에 있어서는, 그 효과를 저해하지 않는 범위에서 종래에 공지된 첨가제를 배합할 수도 있다. 첨가제로서는, 분산제, 산화 방지제, 금속계 청정제, 점도 지수 향상제, 유동점 강하제, 금속 불활성화제, 방청제 및 소포제 등을 들 수 있다.

[0104] <분산제>

[0105] 분산제로서는, 붕소화 이미드계 분산제, 및 필요에 따라 비붕소화 이미드계 분산제를 사용할 수 있다. 비붕소화 이미드계 분산제는 통상 이미드계 분산제라고 말하는 것이다. 상기 이미드계 분산제로서는, 폴리부테닐숙신산 이미드를 사용하는 것이 적합하다. 상기 폴리부테닐숙신산 이미드로서는, 하기 화학식 (1) 및 (2)로 표현되는 화합물을 들 수 있다.



[0106]



(2)

[0107]

[0108]

이들 화학식 (1) 및 (2)에서의 PIB는 폴리부테닐기를 나타내고, 그의 수 평균 분자량은 통상 900 이상 3500 이하이고, 바람직하게는 1000 이상 2000 이하이다. 상기 평균 분자량이 900 이상이면, 분산성이 떨어질 우려가 없으며, 3500 이하이면 저장 안정성이 떨어질 우려도 없다. 또한, 상기 화학식 (1) 및 (2)에서의 n은 통상 1 내지 5의 정수이며, 보다 바람직하게는 2 내지 4의 정수이다.

[0109]

상기 폴리부테닐숙신산 이미드의 제조 방법으로는 특별히 한정은 없지만, 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다. 예를 들어, 폴리부텐과 무수 말레산을 100℃ 이상 200℃ 이하에서 반응시켜서 얻어지는 폴리부테닐숙신산을, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민 및 펜타에틸렌헥사민 등의 폴리아민과 반응시킴으로써 얻을 수 있다.

[0110]

붕소화 이미드계 분산제로서는, 상기 화학식 (1) 및 (2)에서 예시하는 비붕소화 이미드계 분산제에, 붕소 화합물을 작용시켜서 얻어지는 붕소화 폴리부테닐숙신산 이미드를 사용하는 것이 바람직하다.

[0111]

상기 붕소 화합물로서는, 붕산, 붕산염 및 붕산 에스테르 등을 들 수 있다. 상기 붕산으로서, 예를 들어 오르토붕산, 메타붕산 및 파라붕산 등을 들 수 있다. 또한, 상기 붕산염으로서, 암모늄염 등, 예를 들어 메타붕산 암모늄, 4붕산 암모늄, 5붕산 암모늄 및 8붕산 암모늄 등의 붕산 암모늄 등을 적합예로서 들 수 있다. 또한, 붕산 에스테르로서는, 붕산과 알킬알코올(바람직하게는 탄소수 1 내지 6)의 에스테르, 예를 들어 붕산 모노메틸, 붕산 디메틸, 붕산 트리메틸, 붕산 모노에틸, 붕산 디에틸, 붕산 트리에틸, 붕산 모노프로필, 붕산 디프로필, 붕산 트리프로필, 붕산 모노부틸, 붕산 디부틸 및 붕산 트리부틸 등을 적합예로서 들 수 있다.

[0112]

또한, 붕소화 폴리부테닐숙신산 이미드에서의 붕소 함유량(B)과 질소 함유량(N)의 질량비 B/N은 통상 0.1 내지 3이 바람직하고, 0.2 내지 1인 것이 바람직하다.

[0113]

본 발명에 사용하는 내연 기관용 윤활유 조성물에 있어서, 상기 붕소화 숙신산 이미드계 분산제 및 비붕소화 숙신산 이미드계 분산제(이미드계 분산제)의 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 통상 각각 0.1질량% 이상 15질량% 이하가 바람직하고, 0.5질량% 이상 10질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 0.1질량% 이상이면 양호한 청정성, 분산성을 얻을 수 있고, 15질량% 이하이면 함유량에 적당한 청정성, 분산성의 효과를 얻을 수 있다.

[0114]

<산화 방지제>

[0115]

산화 방지제로서는 인을 포함하지 않는 산화 방지제가 바람직하고, 예를 들어 페놀계 산화 방지제, 아민계 산화 방지제, 몰리브덴 아민 착체계 산화 방지제, 황계 산화 방지제 등을 들 수 있다.

[0116]

페놀계 산화 방지제로서는, 예를 들어 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-t-부틸페놀), 4,4'-비스(2,6-디-t-부틸페놀), 4,4'-비스(2-메틸-6-t-부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-에틸-6-t-부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 4,4'-부틸리덴비스(3-메틸-6-t-부틸페놀), 4,4'-이소프로필리덴비스(2,6-디-t-부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-노닐페놀), 2,2'-이소부틸리덴비스(4,6-디메틸페놀); 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-시클로헥실페놀), 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀, 2,6-디-t-부틸-4-에틸페놀, 2,4-디메틸-6-t-부틸페놀, 2,6-디-t-아밀-p-크레졸, 2,6-디-t-부틸-4-(N,N'-디메틸아미노메틸페놀), 4,4'-티오비스(2-메틸-6-t-부틸페놀), 4,4'-티오비스(3-메틸-6-t-부틸페놀), 2,2'-티오비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 비스(3-메틸-4-히드록시-5-t-부틸벤질)설피드, 비스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)설피드, n-옥틸-3-(4-히드록시-3,5-디-t-부틸페닐)프로피오네이트, n-옥타데실-3-(4-히드록시-3,5-디-t-부틸페닐)프로피오네이트, 2,2'-티오[디에틸-비스-3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트] 등을 들 수 있다.

[0117]

이들 중에서 특히 비스페놀계 및 에스테르기 함유 페놀계의 것이 적합하다.

[0118]

아민계 산화 방지제로서는, 예를 들어 모노옥틸디페닐아민, 모노노닐디페닐아민 등의 모노알킬디페닐아민계; 4,4'-디부틸디페닐아민, 4,4'-디펜틸디페닐아민, 4,4'-디헥실디페닐아민, 4,4'-디헵틸디페닐아민, 4,4'-디옥틸디페닐아민, 4,4'-디노닐디페닐아민 등의 디알킬디페닐아민계; 테트라부틸디페닐아민, 테트라헥실디페닐아민; 테트라옥틸디페닐아민, 테트라노닐디페닐아민 등의 폴리알킬디페닐아민계; 및 α-나프틸아민, 페닐-α-나프틸아민, 나야가 부틸페닐-α-나프틸아민, 펜틸페닐-α-나프틸아민, 헥실페닐-α-나프틸아민, 헵틸페닐-α-나프틸아

민, 옥틸페닐- α -나프틸아민, 노닐페닐- α -나프틸아민 등의 알킬 치환 페닐- α -나프틸아민 등을 들 수 있다.

- [0119] 이들 중에서 디알킬디페닐아민계 및 나프틸아민계의 것이 적합하다.
- [0120] 폴리브덴아민 착체계 산화 방지제로서는, 6가의 폴리브덴 화합물, 구체적으로는 3산화 폴리브덴 및/또는 폴리브덴산과 아민 화합물을 반응시켜서 이루어지는 것, 예를 들어 일본 특허 공개 제2003-252887호 공보에 기재된 제조 방법으로 얻어지는 화합물을 사용할 수 있다.
- [0121] 상기 6가의 폴리브덴 화합물과 반응시키는 아민 화합물로서는 특별히 제한되지 않지만, 구체적으로는 모노아민, 디아민, 폴리아민 및 알칸올아민을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 메틸아민, 에틸아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 메틸에틸 아민, 메틸프로필아민 등의 탄소수 1 내지 30의 알킬기(이들의 알킬기는 직쇄상일 수도 분지상일 수도 있음)를 갖는 알킬아민; 에테닐아민, 프로페닐아민, 부테닐아민, 옥테닐아민 및 올레일아민 등의 탄소수 2 내지 30의 알케닐기(이들의 알케닐기는 직쇄상일 수도 분지상일 수도 있음)를 갖는 알케닐아민; 메탄올아민, 에탄올아민, 메탄올에탄올아민, 메탄올프로판올아민 등의 탄소수 1 내지 30의 알칸올기(이들의 알칸올기는 직쇄상일 수도 분지상일 수도 있음)를 갖는 알칸올아민; 메틸렌디아민, 에틸렌디아민, 프로필렌디아민 및 부틸렌디아민 등의 탄소수 1 내지 30의 알킬렌기를 갖는 알킬렌디아민; 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 펜타에틸렌헥사민 등의 폴리아민; 운데실디에틸아민, 운데실디에탄올아민, 도데실디프로판올아민, 올레일디에탄올아민, 올레일프로필렌디아민, 스테아릴테트라에틸렌펜타민 등의 상기 모노아민, 디아민, 폴리아민에 탄소수 8 내지 20의 알킬기 또는 알케닐기를 갖는 화합물이나 이미다졸린 등의 복소환 화합물; 이들 화합물의 알킬렌옥시드 부가물; 및 이들의 혼합물 등을 예시할 수 있다.
- [0122] 또한, 일본 특허 공고 (평)3-22438호 공보 및 일본 특허 공개 제2004-2866호 공보에 기재되어 있는 숙신산 이미드의 황 함유 폴리브덴 착체 등을 예시할 수 있고, 구체적으로는 이하의 공정 (m) 및 (n)에 의해 제조할 수 있다.
- [0123] (m) 산성 폴리브덴 화합물 또는 그의 염과, 숙신산 이미드, 카르복실산 아마이드, 탄화수소 모노아민, 탄화수소 폴리아민, 만니히 염기, 포스포산 아마이드, 티오 포스포산 아마이드, 인산 아마이드, 분산제형 점도 지수 향상제 및 그들의 혼합물로 이루어지는 균에서 선택된 염기성 질소 화합물을, 반응 온도를 약 120℃ 이하로 유지하여 반응시켜서 폴리브덴 착체를 형성하는 공정.
- [0124] (n) (m)의 공정의 생성물을 적어도 1회의 스트리핑 또는 황화 공정, 또는 양쪽의 공정에 거친다. 단, 폴리브덴 착체를 이소옥탄으로 희석하고, 희석한 폴리브덴 착체 1g당 폴리브덴 0.00025g의 일정 폴리브덴 농도로 하여, UV-가시 분광 광도계로 광로 길이 1센티미터의 석영 셀로 측정했을 때, 파장 350나노미터에서의 흡광도가 0.7 미만인 폴리브덴 착체를 제공하기 위해서 충분한 시간을 들이고, 또한 스트리핑 또는 황화 공정에서의 반응 혼합물의 온도를 약 120℃ 이하로 유지하는 공정.
- [0125] 또한, 이 폴리브덴 착체는 이하의 공정 (o), (p) 및 (q)에 의해서도 제조할 수 있다.
- [0126] (o) 산성 폴리브덴 화합물 또는 그의 염과, 숙신산 이미드, 카르복실산 아마이드, 탄화수소 모노아민, 탄화수소 폴리아민, 만니히 염기, 포스포산 아마이드, 티오포스포산 아마이드, 인산 아마이드, 분산제형 점도 지수 향상제 및 그들의 혼합물로 이루어지는 균에서 선택된 염기성 질소 화합물을, 반응 온도를 약 120℃ 이하로 유지하여 반응시켜서 폴리브덴 착체를 형성하는 공정.
- [0127] (p) (o)의 공정의 생성물을 약 120℃ 이하의 온도에서 스트리핑하는 공정.
- [0128] (q) 얻어진 생성물을 약 120℃ 이하의 온도에서, 황과 폴리브덴의 몰비가 약 1:1이거나 그 이하이고, 그리고 폴리브덴 착체를 이소옥탄으로 희석하고 희석된 폴리브덴 착체 1g당 폴리브덴 0.00025g의 일정 폴리브덴 농도로 하여, UV-가시 분광 광도계로 광로 길이 1센티미터의 석영 셀로 측정했을 때, 파장 350나노미터에서의 흡광도가 0.7 미만인 폴리브덴 착체를 제공하기 위해서 충분한 시간을 들여서 황화하는 공정.
- [0129] 황계 산화 방지제로서는, 예를 들어 페노티아진, 펜타에리트릴-테트라키스-(3-라우릴티오프로피오네이트), 디도데실술폰피드, 디옥타데실술폰피드, 디도데실티오디프로피오네이트, 디옥타데실티오디프로피오네이트, 디미리스틸티오디프로피오네이트, 도데실옥타데실티오디프로피오네이트, 2-머캅토벤조이미다졸 등을 들 수 있다.
- [0130] 이러한 산화 방지제 중에서도, 금속분이나 황분을 저감시키는 관점에서 페놀계 산화 방지제와 아민계 산화 방지제가 바람직하다. 또한, 상기 산화 방지제는 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 그 중에서도, 산화 안정성의 효과 관점에서 페놀계 산화 방지제 1종 또는 2종 이상과 아민계 산화

방지제 1종 또는 2종 이상의 혼합물이 바람직하다.

- [0131] 산화 방지제의 배합량은 조성물 전량 기준으로 통상 0.1질량% 이상 5질량% 이하의 범위가 바람직하고, 0.1질량% 이상 3질량% 이하의 범위가 보다 바람직하다. 또한, 몰리브덴 착체의 배합량은 조성물 전량 기준으로 몰리브덴량 환산에 의해, 10질량ppm 이상 1000질량ppm 이하가 바람직하고, 30질량ppm 이상 800질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 50질량ppm 이상 500질량ppm 이하가 더욱 바람직하다.
- [0132] <금속계 청정제>
- [0133] 금속계 청정제로서는, 윤활유에 사용되는 임의의 알칼리 토금속계 청정제가 사용 가능하며, 예를 들어 알칼리 토금속 술포네이트, 알칼리 토금속 페네이트, 알칼리 토금속 살리실레이트 및 이들 중에서 선택되는 2종류 이상의 혼합물 등을 들 수 있다.
- [0134] 알칼리 토금속 술포네이트로서는, 분자량 300 이상 1,500 이하, 바람직하게는 400 이상 700 이하의 알킬 방향족 화합물을 술포화함으로써 얻어지는 알킬 방향족 술포산의 알칼리 토금속염, 특히 마그네슘염 및/또는 칼슘염 등을 들 수 있으며, 그 중에서 칼슘염이 바람직하게 사용된다.
- [0135] 알칼리 토금속 페네이트로서는, 알킬페놀, 알킬페놀술폜, 알킬페놀의 만니히 반응물의 알칼리 토금속염, 특히 마그네슘염 및/또는 칼슘염 등을 들 수 있으며, 그 중에서 칼슘염이 특히 바람직하게 사용된다.
- [0136] 알칼리 토금속 살리실레이트로서는, 알킬살리실산의 알칼리 토금속염, 특히 마그네슘염 및/또는 칼슘염 등을 들 수 있으며, 그 중에서도 칼슘염이 바람직하게 사용된다.
- [0137] 알칼리 토금속계 청정제를 구성하는 알킬기로서는, 탄소수 4 내지 30의 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 6 내지 18의 알킬기이며, 이들은 직쇄상일 수도 분지상일 수도 있다. 이들은 또한 1급 알킬기, 2급 알킬기 또는 3급 알킬기일 수도 있다.
- [0138] 또한, 알칼리 토금속 술포네이트, 알칼리 토금속 페네이트 및 알칼리 토금속 살리실레이트로서는, 상기한 알킬 방향족 술포산, 알킬페놀, 알킬페놀술폜, 알킬페놀의 만니히 반응물, 알킬살리실산 등을, 직접 마그네슘 및/또는 칼슘의 알칼리 토금속 산화물이나 수산화물 등의 알칼리 토금속 염기와 반응시키거나, 또는 한번 나트륨염이나 칼륨염 등의 알칼리 금속염으로 하고 나서 알칼리 토금속염으로 치환시키는 것 등에 의해 얻어지는 중성 알칼리 토금속 술포네이트, 중성 알칼리 토금속 페네이트 및 중성 알칼리 토금속 살리실레이트뿐만 아니라, 중성 알칼리 토금속 술포네이트, 중성 알칼리 토금속 페네이트 및 중성 알칼리 토금속 살리실레이트와 과잉의 알칼리 토금속염이나 알칼리 토금속 염기를 물의 존재 하에서 가열함으로써 얻어지는 염기성 알칼리 토금속 술포네이트, 염기성 알칼리 토금속 페네이트 및 염기성 알칼리 토금속 살리실레이트나, 탄산 가스의 존재 하에서 중성 알칼리 토금속 술포네이트, 중성 알칼리 토금속 페네이트 및 중성 알칼리 토금속 살리실레이트를 알칼리 토금속의 탄산염 또는 붕산염과 반응시킴으로써 얻어지는 과염기성 알칼리 토금속 술포네이트, 과염기성 알칼리 토금속 페네이트 및 과염기성 알칼리 토금속 살리실레이트도 포함된다.
- [0139] 본 발명에서 사용하는 금속계 청정제로서는, 조성물 중의 황분을 저감시키는 목적에서 알칼리 토금속 살리실레이트나 알칼리 토금속 페네이트가 바람직하고, 그 중에서도 과염기성 살리실레이트나 과염기성 페네이트가 바람직하고, 특히 과염기성 칼슘 살리실레이트가 바람직하다.
- [0140] 본 발명에서 사용하는 금속계 청정제의 전체 염기가는 10mgKOH/g 이상 500mgKOH/g 이하의 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 15mgKOH/g 이상 450mgKOH/g 이하의 범위이며, 이들 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 병용할 수 있다.
- [0141] 또한, 여기에서 말하는 전체 염기گران, JIS K 2501 「석유 제품 및 윤활유-중화가 시험 방법」의 7.에 준거하여 측정되는 전위차 적정법(염기가·과염소산법)에 의한 전체 염기가를 의미한다.
- [0142] 또한, 본 발명에서 사용하는 금속계 청정제의 금속비에 특별히 제한은 없고, 통상 20 이하의 것을 1종 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있지만, 바람직하게는 금속비가 3 이하, 보다 바람직하게 1.5 이하, 특히 바람직하게는 1.2 이하의 금속계 청정제를 사용하는 것이, 산화 안정성이나 염기가 유지성 및 고온 청정성 등이 보다 우수하므로 특히 바람직하다.
- [0143] 또한, 여기에서 말하는 금속비란, 금속계 청정제에서의 금속 원소의 가수×금속 원소 함유량(몰%)/비누기 함유량(몰%)으로 표현되고, 금속 원소란 칼슘, 마그네슘 등, 비누기란 술포산기, 페놀기 및 살리실산기 등을 의미한다.

- [0144] 상기 금속계 청정제의 배합량은, 윤활유 조성물 전량 기준으로 0.01질량% 이상 20질량% 이하의 범위가 바람직하고, 0.05질량% 이상 10질량% 이하의 범위가 보다 바람직하고, 0.1질량% 이상 5질량% 이하의 범위가 더욱 바람직하다.
- [0145] 배합량이 0.01질량% 이상이면, 고온 청정성이나 산화 안정성, 염기가 유지성 등의 성능을 얻기 쉬워진다. 한편, 20질량% 이하이면, 통상 그의 첨가량에 적합한 효과를 얻을 수 있지만, 상기 금속계 청정제의 배합량의 상한에 대해서는, 상기의 범위에 관계없이 배합량을 가능한 한 낮게 하는 것이 필요하다. 그에 따라, 윤활유 조성물의 금속분, 즉 황산화분을 적게 하여 자동차의 배출 가스 정화 장치의 열화를 방지할 수 있다.
- [0146] 또한, 금속계 청정제는 상기의 규정량을 함유하는 한, 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.
- [0147] 구체적으로는, 금속계 청정제 중에서는 과염기성 칼슘 살리실레이트 또는 과염기성 칼슘 페네이트가, 상기 무회계 분산제 중에서는 상기 폴리부테닐숙신산 비스이미드가 특히 바람직하다. 또한, 상기 과염기성 칼슘 살리실레이트 및 과염기성 칼슘 페네이트의 전체 염기기는 100mgKOH/g 이상 500mgKOH/g 이하의 범위인 것이 바람직하고, 200mgKOH/g 이상 500mgKOH/g 이하의 범위가 보다 바람직하다.
- [0148] <점도 지수 향상제>
- [0149] 점도 지수 향상제로서는, 예를 들어 폴리메타크릴레이트, 분산형 폴리메타크릴레이트, 올레핀계 공중합체(예를 들어, 에틸렌-프로필렌 공중합체 등), 분산형 올레핀계 공중합체, 스티렌계 공중합체(예를 들어, 스티렌-디엔 공중합체, 스티렌-이소프렌 공중합체 등) 등을 들 수 있다. 점도 지수 향상제의 배합량은 배합 효과의 관점에서, 윤활유 조성물 전량 기준으로 0.5질량% 이상 15질량% 이하의 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1질량% 이상 10질량% 이하의 범위이다.
- [0150] <유동점 강하제>
- [0151] 유동점 강하제로서는, 예를 들어 질량 평균 분자량이 5,000 이상 50,000 이하 정도의 폴리메타크릴레이트 등을 들 수 있다. 유동점 강하제의 배합량은, 배합 효과의 관점에서 윤활유 조성물 전량 기준으로 0.1질량% 이상 2질량% 이하의 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1질량% 이상 1질량% 이하의 범위이다.
- [0152] <금속 불활성화제>
- [0153] 금속 불활성화제로서는, 예를 들어 벤조트리아졸계, 톨릴트리아졸계, 티아디아졸계 및 이미다졸계 화합물 등을 들 수 있다. 금속 불활성화제의 배합량은 윤활유 조성물 전량 기준으로 0.01질량% 이상 3질량% 이하의 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.01질량% 이상 1질량% 이하의 범위이다.
- [0154] <방청제>
- [0155] 방청제로서는, 예를 들어 석유 술포네이트, 알킬벤젠술포네이트, 디노닐나프탈렌술포네이트, 알케닐숙신산 에스테르, 다가 알코올 에스테르 등을 들 수 있다. 이들 방청제의 배합량은 배합 효과의 관점에서, 윤활유 조성물 전량 기준으로 0.01질량% 이상 1질량% 이하의 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.05질량% 이상 0.5질량% 이하이다.
- [0156] <소포제>
- [0157] 소포제로서는, 예를 들어 실리코유, 플루오로실리코유 및 플루오로알킬에테르 등을 들 수 있고, 배합량은 소포 효과 및 경제성의 균형 등의 점에서, 윤활유 조성물 전량 기준으로 0.005질량% 이상 0.5질량% 이하의 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.01질량% 이상 0.2질량% 이하의 범위이다.
- [0158] <그 밖의 첨가제>
- [0159] 본 발명의 윤활유 조성물에 있어서는, 필요에 따라 마찰 조정제, 내마모제, 극압제를 더 배합할 수도 있다. 또한 이 마찰 조정제는 본 발명의 필수 성분인 극성기 함유 화합물 이외의 화합물을 가리킨다. 마찰 조정제의 배합량은 윤활유 조성물 전량 기준으로 0.01질량% 이상 2질량% 이하의 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.01질량% 이상 1질량% 이하의 범위이다.
- [0160] 내마모제 또는 극압제로서는, 디티오인산 아연, 인산 아연, 디티오카르복산 아연, 디티오카르복산 폴리브덴, 디티오인산 폴리브덴, 디술퍼드류, 황화 올레핀류, 황화 유지류, 황화 에스테르류, 티오카르보네이트류, 티오카바메이트류, 폴리술퍼드류 등의 황 함유 화합물; 아인산 에스테르류, 인산 에스테르류, 포스포산 에스테르류 및 이들의 아민염 또는 금속염 등의 인 함유 화합물; 티오아인산 에스테르류, 티오인산 에스테르류, 티오포스포산

에스테르류 및 이들의 아민염 또는 금속염 등의 황 및 인 함유 내마모제 등을 들 수 있다.

- [0161] 내마모제 또는 극압제를 배합할 경우, 그의 배합량은 내마모제 또는 극압제를 배합함으로써 윤활유 중의 인분이나 금속분의 함유량이 과대해지지 않도록 유의할 필요가 있다.
- [0162] [내연 기관용 윤활유 조성물의 성상]
- [0163] 본 발명의 윤활유 조성물은 상기 조성을 포함하며, 이하의 성상을 만족시킨다.
- [0164] (1) 인 함유량(JIS-5S-38-92) 및 황산회분(JIS K2272)이 하기 A 조건 내지 C 조건 중 어느 하나이다.
- [0165] · A 조건
- [0166] 조성물 전량 기준에서의 인 함유량이 0.03질량% 미만이고, 황산회분이 0.3질량% 미만이다. 이 경우, 인 함유량은 0.02질량% 이하인 것이 바람직하고, 황산회분이 0.2질량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0167] · B 조건
- [0168] 조성물 전량 기준에서의 인 함유량이 0.03질량% 미만이고, 황산회분이 0.3질량% 이상 0.6질량% 이하이다. 이 경우, 인 함유량은 0.02질량% 이하인 것이 바람직하고, 황산회분이 0.3질량% 이상 0.5질량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0169] · C 조건
- [0170] 조성물 전량 기준에서의 인 함유량이 0.03질량% 이상 0.06질량% 이하이고, 황산회분이 0.3질량% 미만이다. 이 경우, 인 함유량은 0.03질량% 이상 0.05질량% 이하인 것이 바람직하고, 황산회분이 0.1질량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0171] (2) 황 함유량(JIS K2541)이 0.10질량% 이상 1.00질량% 이하, 바람직하게는 0.12질량% 이상 0.90질량% 이하인 것.
- [0172] 이들 성상을 만족시키는 본 발명의 윤활유 조성물은 내마모성, 내디포짓성을 유지하면서, 인분을 포함하는 ZnDTP나 금속계 청정제를 대폭으로 저감시킬 수 있다.
- [0173] 본 발명의 윤활유 조성물은 이륜차, 4륜차, 발전용, 선박용 등의 가솔린 엔진, 디젤 엔진, 가스 엔진 등의 내연 기관용 윤활유로서 바람직하게 사용할 수 있고, 저인분, 저황분, 저황산회분이므로, 특히 배출 가스 정화 장치를 장착한 내연 기관용으로 적합하다.
- [0174] (실시예)
- [0175] 이어서, 실시예 및 비교예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되지 않는다.
- [0176] [평가 방법 및 측정 방법]
- [0177] 다음 방법에 의해, 윤활유 조성물의 성상 및 성능을 구하였다.
- [0178] <인 함유량>
- [0179] JPI-5S-38-92에 준거하여 측정하였다.
- [0180] <황 함유량>
- [0181] JIS K 2541에 준거하여 측정하였다.
- [0182] <붕소 함유량>
- [0183] JPI-5S-38-92에 준거하여 측정하였다.
- [0184] <황산회분>
- [0185] JIS K 2272에 준거하여 측정하였다.
- [0186] <질소 함유량>
- [0187] JIS K 2609에 준거하여 측정하였다.

- [0188] <셀 마모 시험 조건>
- [0189] 셀 마모 시험기를 사용하여, 시험 조건을 하중 294N, 회전수 1200rpm, 온도 80℃, 시험 시간 30분으로 설정하여 윤활유 조성물의 내하중 성능을 평가하였다. 결과는 시험 강구의 마모 자국(mm)으로 나타났다.
- [0190] <햇 튜브 시험>
- [0191] 내경 2mm의 유리관의 온도를 280℃로 유지하면서, 유리관 내에 공시유 및 공기를 16시간 계속 흘렸다. 공시유의 유량은 0.3mL/hr, 공기의 유량은 10mL/min으로 하였다. 16시간 경과 후, 유리관 내에 부착된 래커(lacquer)와 색 건분을 비교하여, 투명한 경우에는 10점, 검은 경우에는 0점으로 하여 평점을 붙임과 동시에, 유리관에 부착된 래커 질량을 측정하였다. 평점이 높을수록, 또한 래커가 적을수록 고성능인 것을 나타낸다.
- [0192] [제조예]
- [0193] <제조예 1: 아미노알코올 화합물 1의 제조>
- [0194] 200ml의 분리형 플라스크에, 1,2-에폭시옥타데칸 41.6g(155mmol), 1,2-에폭시옥탄 9.9g(77.3mmol), 아미노에틸피페라진(Aep) 10.0g(77.5mmol)을 넣었다. 130℃ 내지 140℃에서 2시간 반응시킨 후, 170℃까지 승온시키고 2시간 반응시켰다. 반응물을 냉각시켜 아미노알코올 화합물 1을 얻었다. 얻어진 아미노알코올 화합물 1의 수량은 60.3g이었다.
- [0195] <제조예 2: 아미노알코올 화합물 2의 제조>
- [0196] 제조예 1에서 얻은 아미노알코올 화합물 1과 봉산을 반응시켜서 아미노알코올 화합물 2를 얻었다. 아미노알코올 화합물 2는 붕소화 아미노알코올 화합물이다. 반응 후에 얻어지는 붕소화 아미노알코올 화합물 전량에 대한 전체 봉산의 함유량이 1질량% 미만이 되도록 제조하였다.
- [0197] <제조예 3: 아미노알코올 화합물 3의 제조>
- [0198] 제조예 1에서 얻은 아미노알코올 화합물 1과 봉산을 반응시켜서 아미노알코올 화합물 3을 얻었다. 반응 후에 얻어지는 붕소화 아미노알코올 화합물 전량에 대한 전체 봉산의 함유량이 2질량% 미만이 되도록 제조하였다.
- [0199] <제조예 4: 아미노알코올 화합물 4의 제조>
- [0200] 200ml의 분리형 플라스크에, 1,2-에폭시헥사데칸 44.7g(186mmol), 아미노에틸피페라진(Aep) 8.0g(62.0mmol)을 넣었다. 130℃ 내지 140℃에서 2시간 반응시킨 후, 170℃까지 승온시키고 2시간 반응시켰다. 반응물을 냉각시켜 아미노알코올 화합물 4를 얻었다. 얻어진 아미노알코올 화합물 4의 수량은 52.4g이었다.
- [0201] <제조예 5: 아미노알코올 화합물 5의 제조>
- [0202] 제조예 4에서 얻은 아미노알코올 화합물 4와 봉산을 반응시켜서 아미노알코올 화합물 5를 얻었다. 반응 후에 얻어지는 붕소화 아미노알코올 화합물 전량에 대한 전체 봉산의 함유량이 2질량% 미만이 되도록 제조하였다.
- [0203] [실시예, 비교예]
- [0204] <실시예 A1 내지 A5 및 비교예 A1 내지 A7>
- [0205] 표 1에 나타내는 배합 처방에 의해 기유 및 첨가제를 배합하고, 내연 기관용 윤활유 조성물을 제조하였다. 얻어진 윤활유 조성물의 성상 및 성능을 상술한 방법에 의해 평가하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

		실시예					비교예						
		A1	A2	A3	A4	A5	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
배합량 (질량%)	기유 *1	관부	관부	관부	관부	관부	관부	관부	관부	관부	관부	관부	관부
	티아디아졸 *2	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.00	0.45	0.00	0.00	0.00	0.45	0.00
	아미노알코올 1	4.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	아미노알코올 2	0.00	8.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	아미노알코올 3	0.00	0.00	8.00	0.00	0.00	0.00	0.00	8.00	0.00	8.00	0.00	8.00
	아미노알코올 4	0.00	0.00	0.00	4.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	아미노알코올 5	0.00	0.00	0.00	0.00	8.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	ZnDTP *3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	1.00	0.00	0.00
	금속계 청정제 *4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.00	0.00
	기타 첨가제 *5	23.40	23.40	23.40	23.40	23.40	23.40	23.40	23.40	23.40	23.40	23.40	23.40
함유량 (질량%)	결소	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.04	0.04	0.28	0.04	0.28	0.04	0.28
	황	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.00	0.21	0.00	0.17	0.17	0.21	0.00
	붕소	0.00	0.08	0.16	0.00	0.16	0.00	0.00	0.16	0.00	0.16	0.00	0.16
	인	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.08	0.00	0.00
	황산회분	0.00	0.01	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.19	0.21	0.62	0.02
평가결과	핫 튜브 시험 (M.R.)	9.0	10.0	10.0	9.0	10.0	5.0	4.0	10.0	3.5	9.5	9.5	10.0
	셸 마모 (mm)	0.39	0.40	0.38	0.40	0.41	0.68	0.45	0.67	0.40	0.39	0.44	0.67

[0206]

[0207]

또한, 표 1에 나타내는 윤활유 조성물의 제조에 사용한 각 성분은 이하와 같다.

[0208]

*1: 수소화 정제 광유(100N, 40℃ 동점도: 21.0mm²/s, 100℃ 동점도: 4.5mm²/s, 점도 지수: 127, 황 함유량: 5 질량ppm 미만)

[0209]

*2: 티아디아졸(2,5-비스(n-옥틸디티오)-1,3,4-티아디아졸) 황 함유량 33.5질량%(화학식 (I-a)로 나타내는 화합물)

[0210]

*3: 디티오인산 아연(Zn: 9질량%, P: 8질량%, S: 17.1질량%, 알킬기: 2급 부틸과 2급 헥실의 혼합물)

[0211]

*4: 칼슘페네이트(염기가 300mgKOH/g)

[0212]

*5: 그 밖의 첨가제...금속 불활성화제(알킬벤조트리아졸), 실리콘계 소포제, 아민계 산화 방지제, 페놀계 산화 방지제, 분산제(모노이미드, 비스이미드, 붕소화 모노이미드 포함함), 점도 조정제(OCP, PMA)

[0213]

표 1로부터, 아미노알코올 화합물 또는 붕소화 아미노알코올 화합물 중 어느 하나와, 화학식 (I)로 표시되는 황 함유 복소환 화합물을 포함하는 실시예에 관한 윤활유 조성물은, 인분을 포함하는 첨가제나 금속계 청정제를 대폭으로 저감시켜도 핫 튜브 시험에서의 평점이 우수하고, 셸 마모 시험의 결과도 양호하였다. 즉, 실시예에 관한 윤활유 조성물은 고온 청정성 및 내마모성을 유지하면서, 인분을 포함하는 첨가제나 금속계 청정제를 대폭으로 저감시킬 수 있다.

[0214]

<실시예 B1 내지 B5 및 비교예 B1 내지 B6>

[0215]

표 2에 나타내는 배합 처방에 의해 기유 및 첨가제를 배합하여 내연 기관용 윤활유 조성물을 제조하였다. 얻어진 윤활유 조성물의 성상 및 성능을 상술한 방법에 의해 평가하였다. 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

	실시예					비교예					
	B1	B2	B3	B4	B5	B1	B2	B3	B4	B5	B6
배합량 (질량%)	기유 *1	잔부	잔부	잔부	잔부	잔부	잔부	잔부	잔부	잔부	잔부
	티아디아졸 *2	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.00	0.45	0.00	0.45	0.45
	아미노알코올 1	2.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	아미노알코올 2	0.00	4.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	아미노알코올 3	0.00	0.00	4.00	0.00	0.00	0.00	0.00	8.00	0.00	0.00
	아미노알코올 4	0.00	0.00	0.00	2.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	아미노알코올 5	0.00	0.00	0.00	0.00	4.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	금속계 청정제 *3	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.00	0.00	0.00	2.00	1.00
	기타 첨가제 *4	23.40	23.40	23.40	23.40	23.40	23.40	23.40	23.40	23.40	23.40
	함유량 (질량%)	철소	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.04	0.04	0.28	0.04
황		0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.00	0.21	0.00	0.27	0.24
붕소		0.00	0.04	0.08	0.00	0.08	0.00	0.00	0.16	0.00	0.00
인		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
황산회분		0.31	0.32	0.32	0.31	0.32	0.00	0.00	0.02	0.62	0.31
평가결과	핫 튜브 시험 (M.R.)	9.0	9.5	10.0	9.5	10.0	5.0	4.0	10.0	9.5	8.0
	셸 마모 (mm)	0.39	0.40	0.42	0.40	0.41	0.68	0.45	0.67	0.44	0.46

[0216]

[0217]

또한, 표 2에 나타내는 윤활유 조성물의 제조에 사용한 각 성분은 이하와 같다.

[0218]

*1: 수소화 정제 광유(100N, 40℃ 동점도: 21.0mm²/s, 100℃ 동점도: 4.5mm²/s, 점도 지수: 127, 황 함유량: 5 질량ppm 미만)

[0219]

*2: 티아디아졸(2,5-비스(n-옥틸디티오)-1,3,4-티아디아졸) 황 함유량 33.5질량%(화학식 (I-a)로 나타내는 화합물)

[0220]

*3: 칼슘페네이트(염기가 300mgKOH/g)

[0221]

*4: 그 밖의 첨가제... 금속 불활성화제(알킬벤조트리아졸), 실리콘계 소포제, 아민계 산화 방지제, 페놀계 산화 방지제, 분산제(모노이미드, 비스이미드, 붕소화 모노이미드 포함함), 점도 조정제(OCP, PMA)

[0222]

표 2로부터, 아미노알코올 화합물 또는 붕소화 아미노알코올 화합물 중 어느 하나와, 화학식 (I)로 표시되는 황 함유 복소환 화합물을 포함하는 실시예에 관한 윤활유 조성물은 핫 튜브 시험에서의 평점이 우수하고, 셸 마모 시험의 결과도 양호하였다. 즉, 실시예에 관한 윤활유 조성물은 고온 청정성 및 내마모성을 유지하면서, 인분을 포함하는 첨가제나 금속계 청정제를 대폭으로 저감시킬 수 있다.

[0223]

<실시예 C1 내지 C5, 비교예 C1 내지 C7>

[0224]

표 3에 나타내는 배합 처방에 의해 기유 및 첨가제를 배합하여 내연 기관용 윤활유 조성물을 제조하였다. 얻어진 윤활유 조성물의 성상 및 성능을 상술한 방법에 의해 평가하였다. 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3

	실시예					비교예						
	C1	C2	C3	C4	C5	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
배합량 (질량%)	기유 *1	관부	관부	관부	관부	관부	관부	관부	관부	관부	관부	관부
	티아디아졸 *2	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.00	0.45	0.00	0.00	0.00	0.45
	아미노알코올 1	4.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	아미노알코올 2	0.00	8.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	아미노알코올 3	0.00	0.00	8.00	0.00	0.00	0.00	0.00	8.00	0.00	8.00	0.00
	아미노알코올 4	0.00	0.00	0.00	4.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	아미노알코올 5	0.00	0.00	0.00	0.00	8.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	ZnDTP *3	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.00	0.00	0.00	1.00	1.00	0.50
	기타 첨가제 *4	23.40	23.40	23.40	23.40	23.40	23.40	23.40	23.40	23.40	23.40	23.40
함유량 (질량%)	철소	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.04	0.04	0.28	0.04	0.28	0.07
	황	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.00	0.21	0.00	0.17	0.17	0.30
	붕소	0.00	0.08	0.16	0.00	0.16	0.00	0.00	0.16	0.00	0.16	0.00
	인	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.00	0.00	0.00	0.08	0.08	0.04
	황산회분	0.10	0.11	0.12	0.10	0.12	0.00	0.00	0.02	0.19	0.21	0.10
평가결과	핫 튜브 시험 (M.R.)	9.0	9.5	9.5	9.0	9.5	5.0	4.0	10.0	3.5	9.5	4.0
	셸 마모 (mm)	0.39	0.38	0.37	0.40	0.37	0.68	0.45	0.67	0.40	0.39	0.42

[0225]

[0226]

또한, 표 3에 나타내는 윤활유 조성물의 제조에 사용한 각 성분은 이하와 같다.

[0227]

*1: 수소화 정제 광유(100N, 40℃ 동점도: 21.0mm²/s, 100℃ 동점도: 4.5mm²/s, 점도 지수: 127, 황 함유량: 5 질량ppm 미만)

[0228]

*2: 티아디아졸(2,5-비스(n-옥틸디티오)-1,3,4-티아디아졸) 황 함유량 33.5질량%(화학식 (I-a)로 나타내는 화합물)

[0229]

*3: 디티오인산 아연(Zn: 9질량%, P: 8질량%, S: 17.1질량%, 알킬기: 2급 부틸과 2급 헥실의 혼합물)

[0230]

*4: 그 밖의 첨가제... 금속 불활성화제(알킬벤조트리아졸), 실리콘계 소포제, 아민계 산화 방지제, 페놀계 산화 방지제, 분산제(모노이미드, 비스이미드, 붕소화 모노이미드 포함함), 점도 조정제(OCP, PMA)

[0231]

표 3으로부터, 아미노알코올 화합물 또는 붕소화 아미노알코올 화합물 중 어느 하나와, 화학식 (I)로 표시되는 황 함유 복소환 화합물을 포함하는 실시예에 관한 윤활유 조성물은 핫 튜브 시험에서의 평점이 우수하고, 셸 마모 시험의 결과도 양호하였다. 즉, 실시예에 관한 윤활유 조성물은 고온 청정성 및 내마모성을 유지하면서, 인분을 포함하는 첨가제나 금속계 청정제를 대폭으로 저감시킬 수 있다.